

有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は壁掛テレビの平面発光体やディスプレイのバックライト等の光源として使用され、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び新規化合物に関するものである。

背景技術

有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にＥＬ素子は、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

最近では、有機EL素子ディスプレイの実用化が開始されているものの、フルカラー表示素子は開発途中である。特に、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機EL素子用発光材料が求められている。

これらを解決しようとするものとして、例えば特開平 8-311442 号公報には、ナフタセン又はペンタセン誘導体を発光層に添加した赤色発光素子が開示されている。この発光素子は、赤色純度は優れているものの、発光効率が 0.7 lm/W と低く、平均寿命も 150 hr 未満と不十分であった。平均寿命は、実用化するためには、最低数千 hr 必要である。また、特開平 3-162481 号公報には、ジシアノメチレン (DCM) 系化合物を発光層に添加した素子も開示

されているが赤色の純度が不十分であった。さらに、特開平 10-340782 号公報や特開平 11-40360 号公報などには、フルオランテン系化合物を含有する有機 EL 素子が開示されている。しかしながら、同公報に開示された化合物を用いた素子が黄色～赤色系に発光せず、発光効率も 4 cd/A 以下と不十分であった。

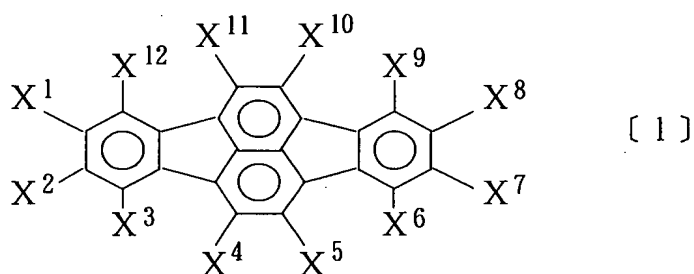
発明の開示

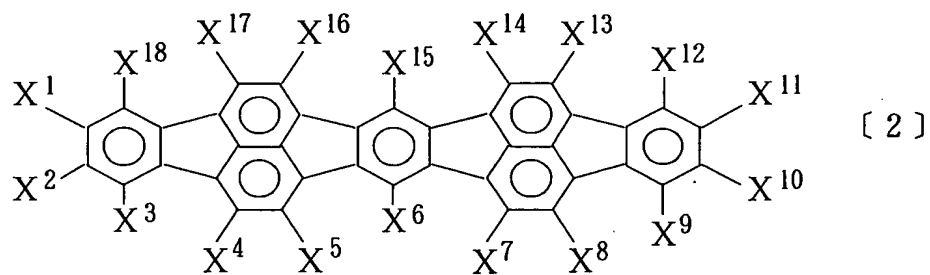
本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び新規化合物を提供することを目的とするものである。

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機 EL 素子）を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を発光材料として利用することによりその目的を達成し得ることを見出した。

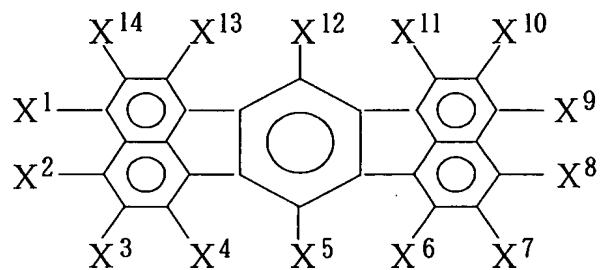
すなわち、本発明の有機 EL 素子は、少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有する。

前記化合物は、下記一般式〔1〕～〔18〕のいずれかで示される化合物であることが好ましい。

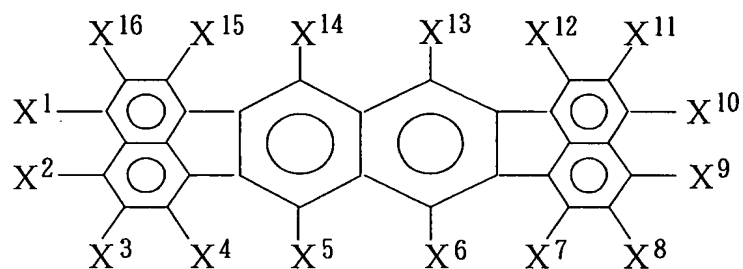




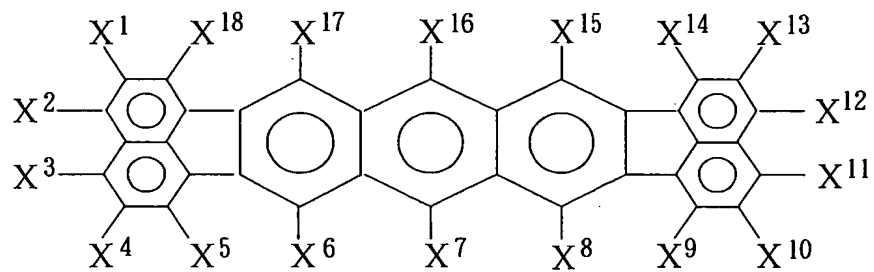
[2]



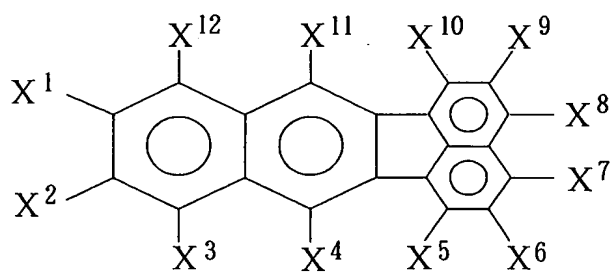
[3]



[4]

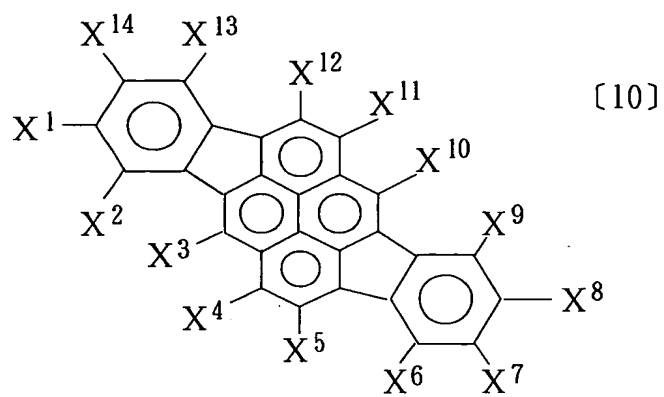
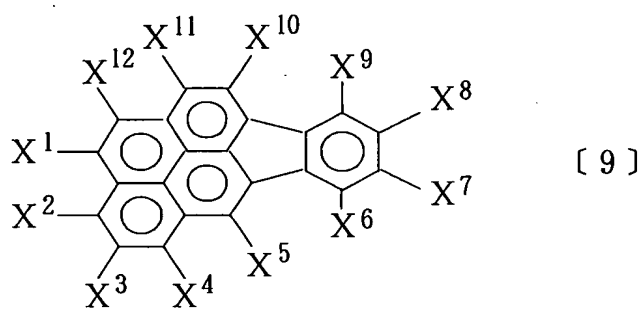
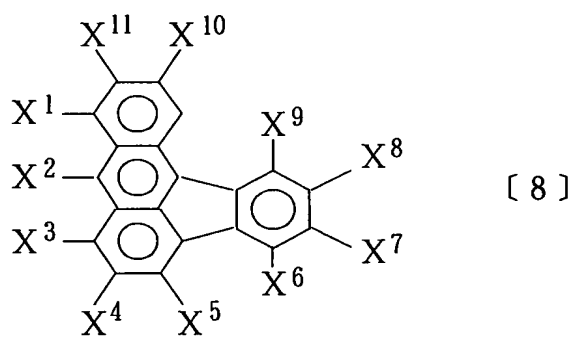


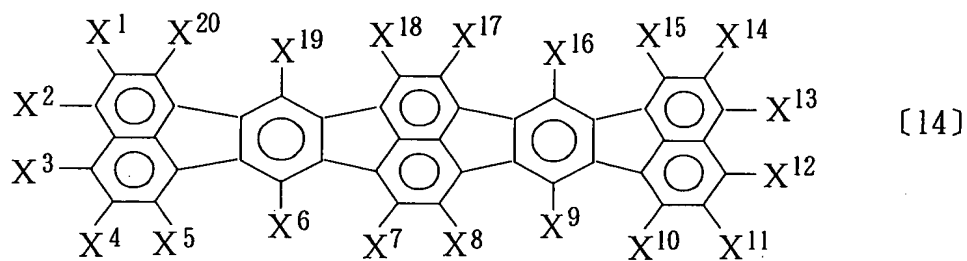
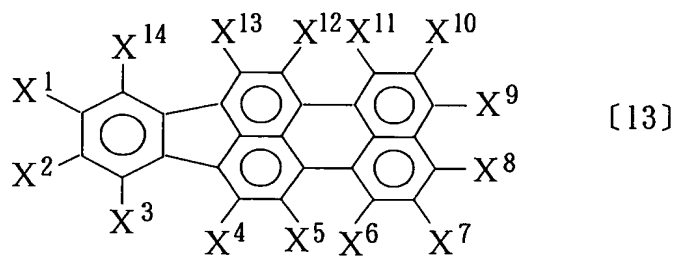
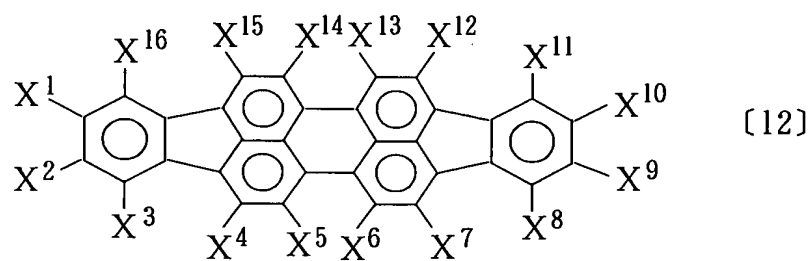
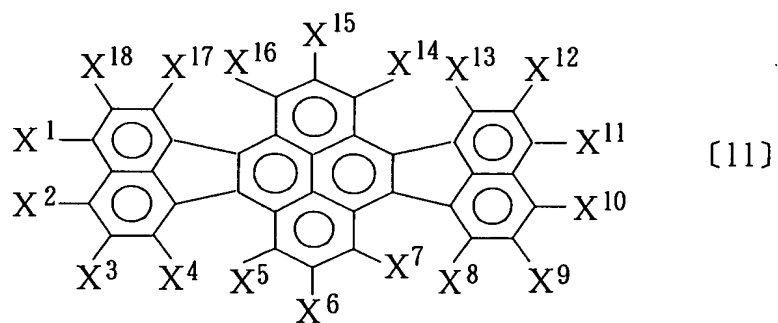
[5]

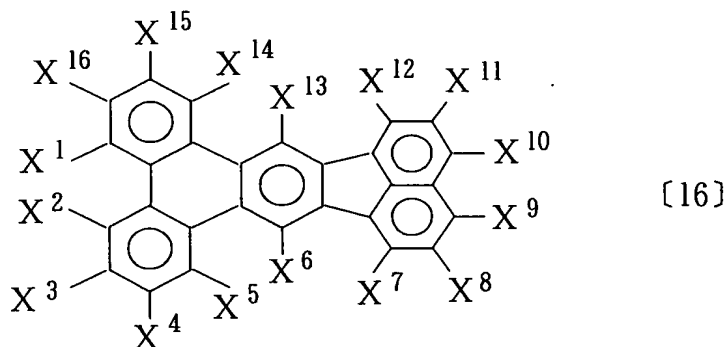
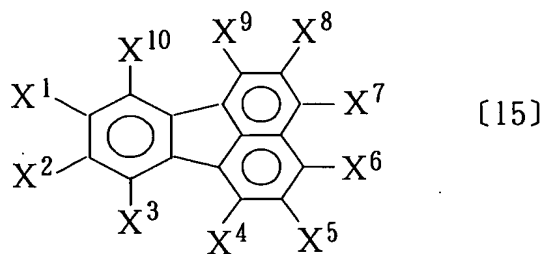


[6]

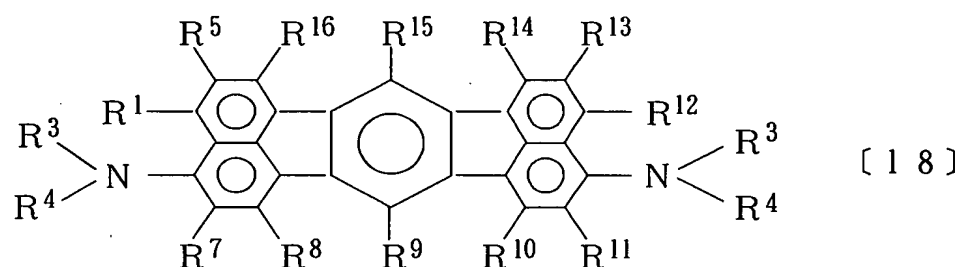
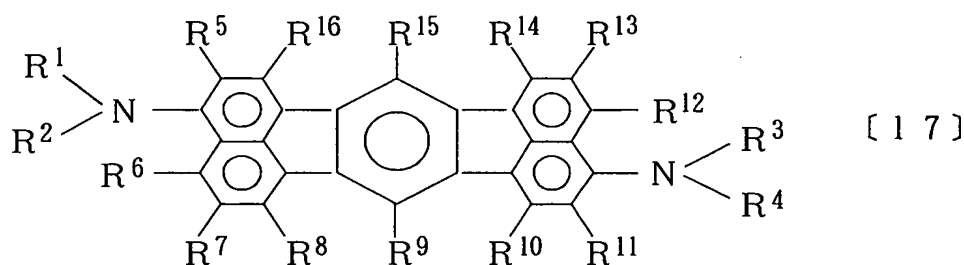
[7]







〔一般式〔1〕～〔16〕式中、 $X^1 \sim X^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $X^1 \sim X^{20}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。ただし、各式中の置換基 $X^1 \sim X^i$ ($i = 12 \sim 20$)の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。〕



〔一般式〔17〕～〔18〕式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基であり、 R^1 と R^2 及び／又は R^3 と R^4 は、炭素－炭素結合又は－O－，－S－を介して結合していてもよい。 $R^5 \sim R^{16}$ は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $R^5 \sim R^{16}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。ただし、各式中の置換基 $R^5 \sim R^{16}$ の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。〕

また、本発明の新規化合物は、上記一般式〔１〕～〔１８〕のいずれかで表される化合物である。

図面の簡単な説明

図1 本発明の新規化合物の一例の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

図2 本発明の新規化合物の別の例の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

図3 本発明の新規化合物の別の例の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の有機EL素子は、少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有する。

この化合物は、新規化合物であり、上記一般式〔１〕～〔１８〕のいずれかで示される化合物である。

一般式〔1〕～〔16〕式中、 $X^1 \sim X^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $X^1 \sim X^{20}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。ただし、各式中の置換基 $X^1 \sim X^i$ ($i = 12 \sim 20$)の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。ここで、隣接する置換基がアリール基であり、同一である場合には、隣接する結合手が2価の芳香環基に結

合することを意味する。

一般式〔17〕～〔18〕式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基であり、 R^1 と R^2 及び／又は R^3 と R^4 は、炭素－炭素結合又は－O－、－S－を介して結合していてもよい。 $R^5 \sim R^{16}$ は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $R^5 \sim R^{16}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。ただし、各式中の置換基 $R^5 \sim R^{16}$ の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。

ここで、上記一般式〔1〕～〔18〕の化合物において好ましい化合物を以下に示す。

含フルオランテン骨格が、少なくとも5つ以上の縮合環よりなることが好ましく、さらに好ましくは6つ以上の縮合環よりなることである。このような化合物を用いることにより、より長波長の黄色～赤色系の発光が可能である。

含フルオランテン骨格が、アミノ基で置換されていることが好ましい。このような化合物を用いることにより、より長寿命の発光材料が得られる。

このアミノ基は、置換もしくは無置換のアリールアミノ基であることが好ましく、さらに好ましくはジアリールアミノ基である。このような化合物を用いることにより、前記化合物を発光層中に2重量%以上の高い濃度で添加しても、濃度消光しにくく、高い効率の素子を得ることができる。

前記化合物は、線対称、回転対称などの対称性を有していることが好ましい。

このような化合物を用いることにより、素子の耐久性が向上するとともに、蛍光量子効率が高くなる。

前記化合物は、10個以上の六員環又は五員環構造を有することが好ましい。このようにすることで、ガラス転移温度が100℃以上となり、この化合物よりなる層又は添加された層の熱安定性が高まる。

前記化合物は、炭素原子数4以上のアリール基、環状アルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基等が含まれことが好ましい。これらの基は、立耐障害性があるため、濃度消光を防ぐ作用がある。

一般式〔17〕又は〔18〕においては、 R^{15} 及び R^9 が置換基を有する基であることが好ましい。このようにすることで、化合物の酸化、還元に対する安定性が高まり、素子が長寿命となる。

含フルオランテン骨格が、アミノ基で2置換されている化合物、アルケニル基が2置換されている化合物及びアミノ基とアルケニル基とで置換されている化合物は異性体が存在する。

一例として、含フルオランテン骨格が、7, 14-ジフェニルアセナフト〔1, 2-k〕フルオランテンの場合について説明する。

アセナフト〔1, 2-k〕フルオランテンのジブロモ体は、3, 10-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト〔1, 2-k〕フルオランテン（A体）と3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト〔1, 2-k〕フルオランテン（B体）の2種の異性体が存在する。

これら、A体、B体の中間体より得られる最終生成物としては、A体由来のアミノ置換体とB体由来のアミノ置換体が存在する。また、この最終生成物を得る際、（1）ジブロモ体が溶存する反応液の可溶部よりジブロモ体を得るか、（2）前記反応液の可溶部より得た生成物を再度溶媒に溶解した後、再結晶後、析出物よりジブロモ体を得るか、（3）（2）の再結晶後の溶媒中よりジブロモ体を得ることにより、A体、B体の異性体比が異なる。これらの処理方法、処理時に

用いる溶媒種を選択することにより、A体：B体＝10：90～90：10の各種の異性体比（モル比）を持つ目的物を得ることができる。

また、異性対比の誤差の範囲が、①A体：B体＝ $x \pm 10$ ： $y \pm 10$ （ $x + y = 100$ ）であることが好ましく、特に好ましくは②A体：B体＝ $x \pm 5$ ： $y \pm 5$ （ $x + y = 100$ ）である。このような①の場合、異性体比がほぼ一定、②の場合、異性体比が一定と言うことにする。

本発明の前記化合物が異性体を有するときは、複数の異性体を有機層に含有させることができる。好ましくは、異性体をほぼ一定又は一定とし、素子を製造することが好ましい。このようにすることで、素子から放出される発光スペクトルを一定とすることができる。すなわち、発光色を一定とすることができ、さらに異性体比を変えることにより、発光色を変えることができる。また、当然、異性体を排除する場合には、単一の化合物のみを有機層に含有させることも可能である。

また、このような異性体においては、一方の異性体が他方より長波長を発光することができる。このため、好ましくは長波長を発光しうる異性体と該異性体より短波長を発光しうる異性体とのモル比が、 $90:10 \sim 60:40$ であり、さらに好ましくは $99:1 \sim 70:30$ とすることにより、より長波長の発光、例えば赤色発光が可能となる。

なお、異性体比は $^1\text{H-NMR}$ を用い異性体ごとに NMR ピークのケミカルシフトが異なることを利用し、各々の異性体に帰属するピークシグナルの面積比で算出することができる。

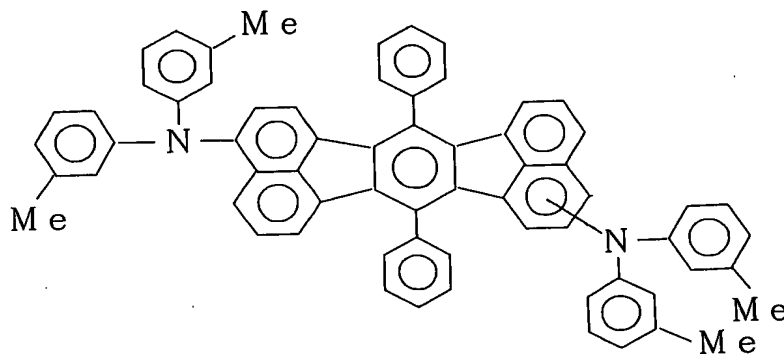
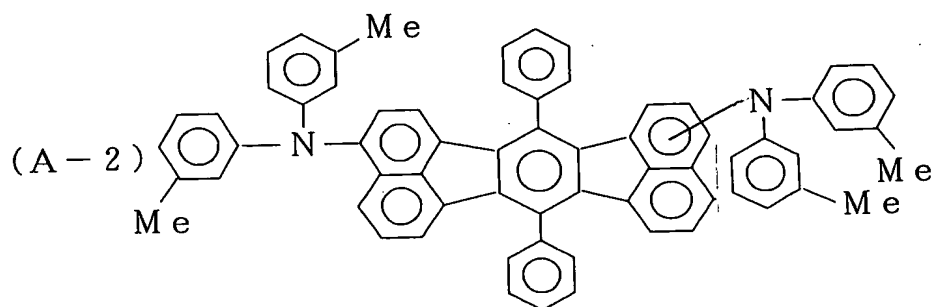
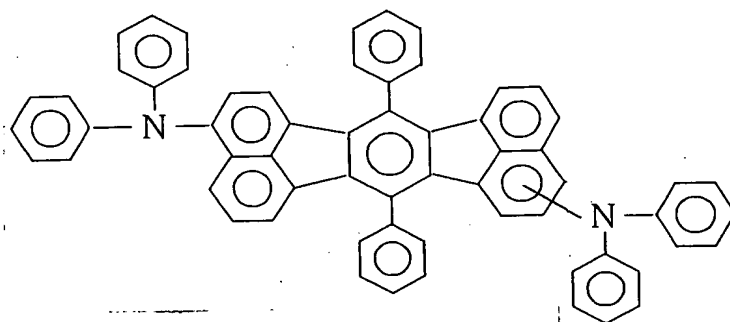
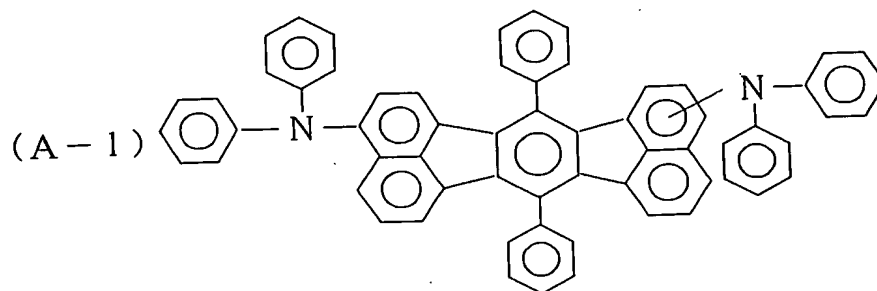
前記有機層が、正孔輸送層及び／又は発光層であることが好ましい。

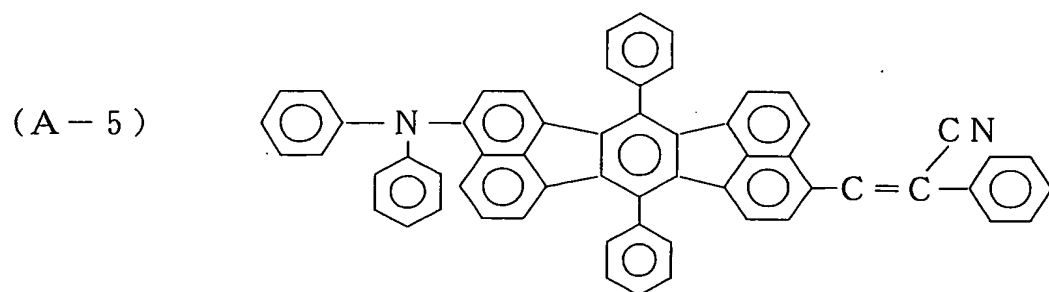
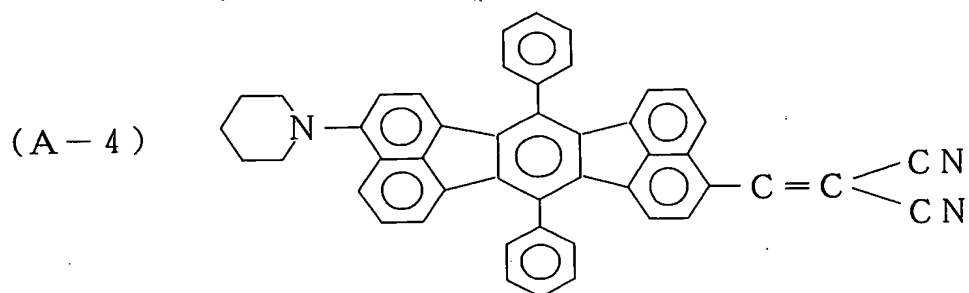
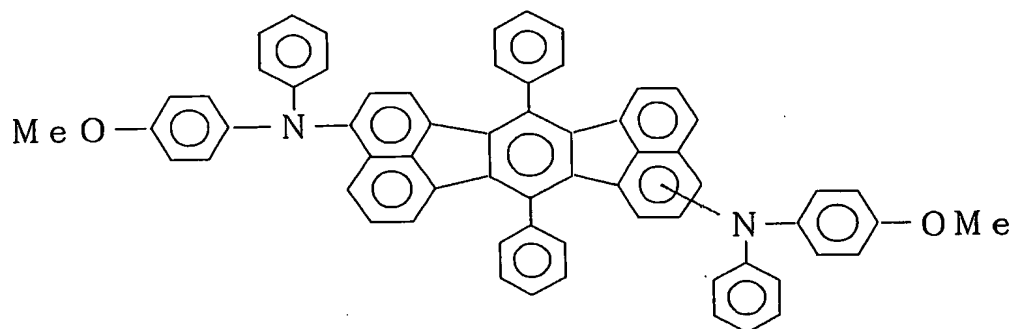
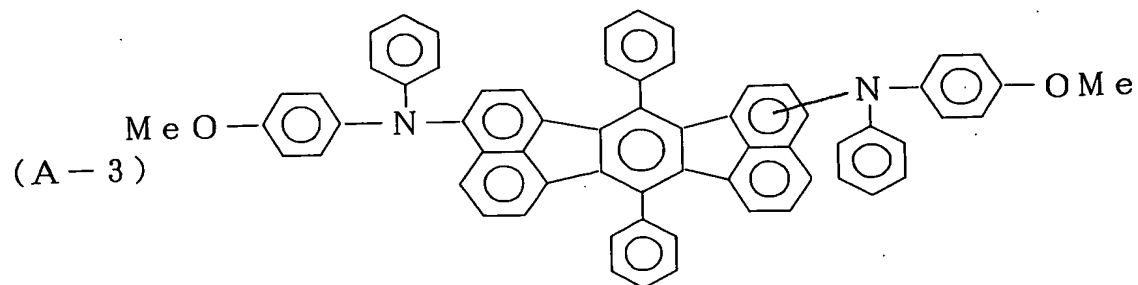
前記有機層と電極との間に無機化合物層を設けていても良い。

本発明の有機ＥＬ素子は、赤色系の発光をするものである。

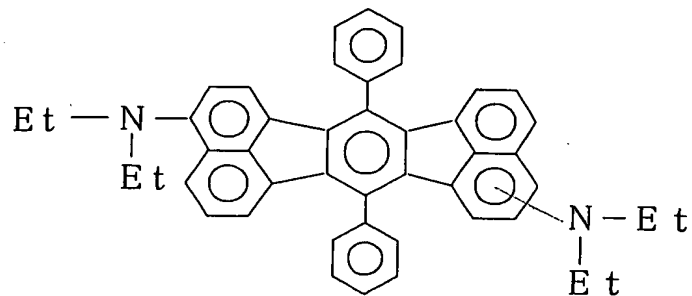
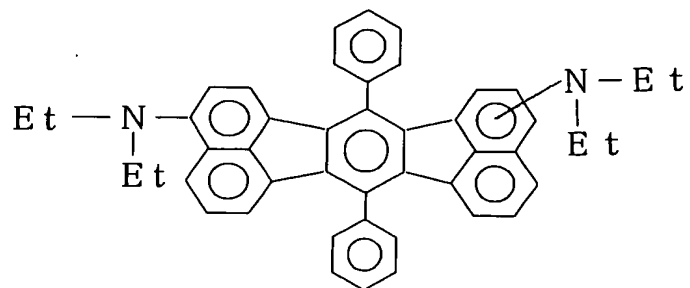
以下に、本発明の一般式〔１〕～〔１８〕の化合物の代表例（Ａ－１）～（Ａ－１８）及び（Ｂ－１）～（Ｂ－１７）を例示するが、本発明はこの代表例に限

定されるものではない。※Meはメチル基、Etはエチル基を示す。

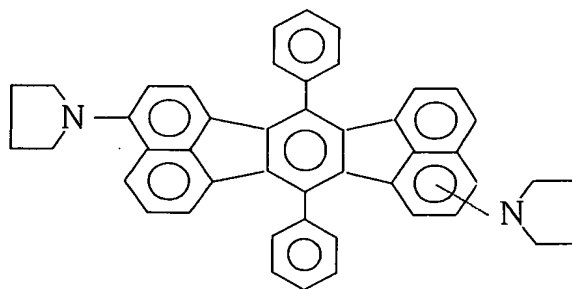
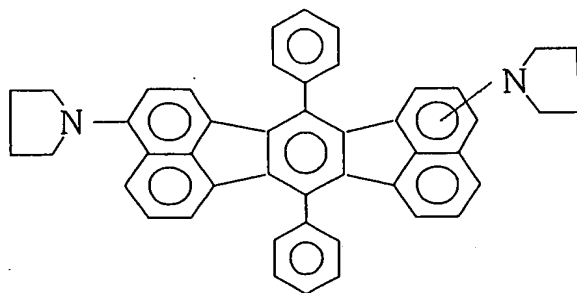




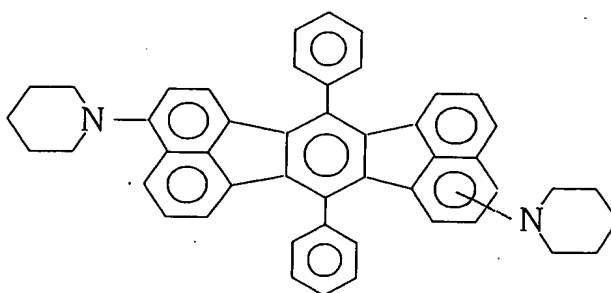
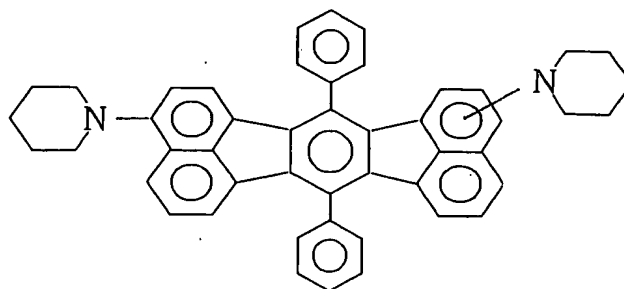
(A-6)



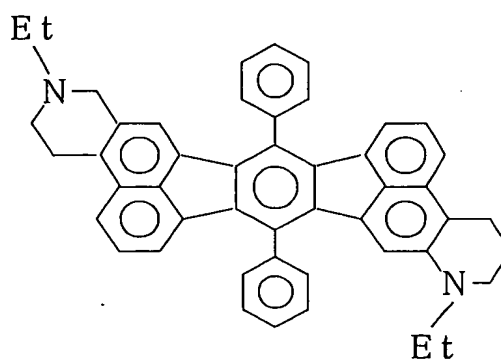
(A-7)



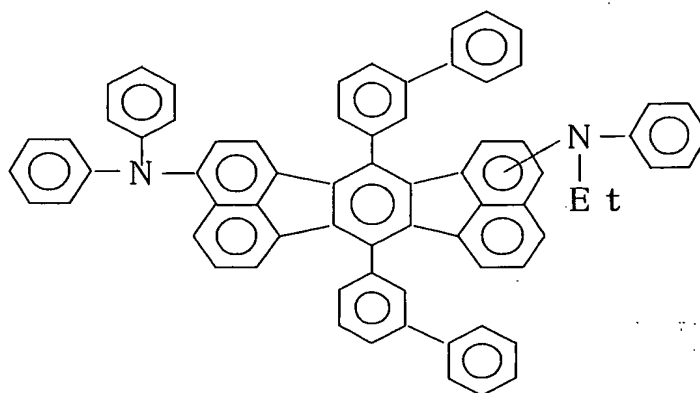
1. *How many times have you been to the beach?*
 2. *How many times have you been to the beach?*
 3. *How many times have you been to the beach?*
 4. *How many times have you been to the beach?*
 5. *How many times have you been to the beach?*
 6. *How many times have you been to the beach?*
 7. *How many times have you been to the beach?*
 8. *How many times have you been to the beach?*
 9. *How many times have you been to the beach?*
 10. *How many times have you been to the beach?*

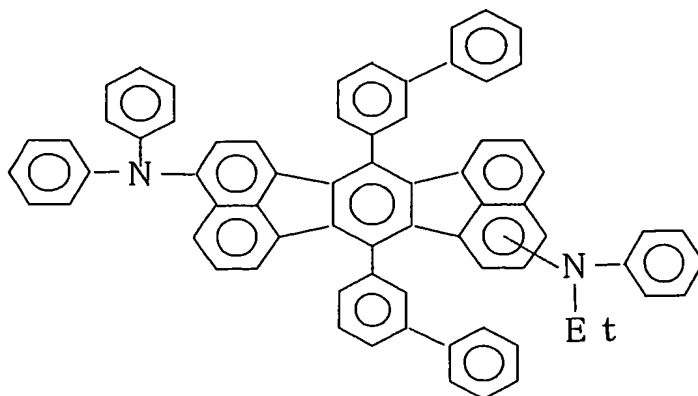


(A - 9)

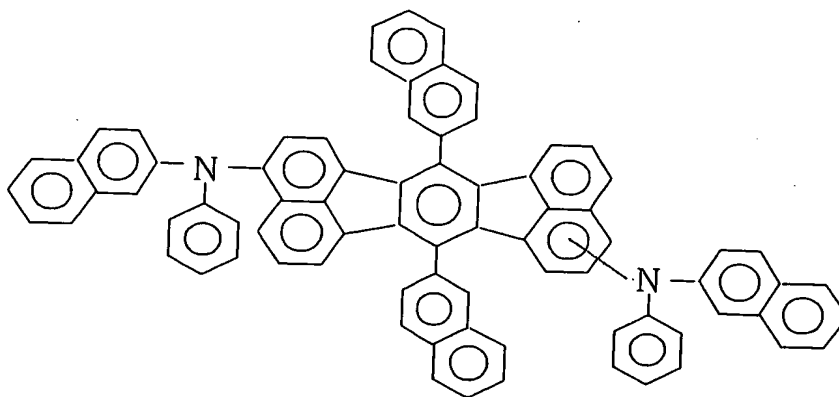
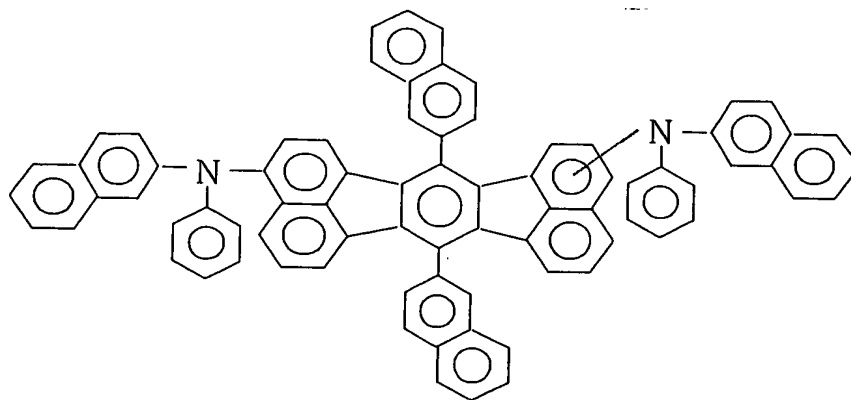


(A-10)

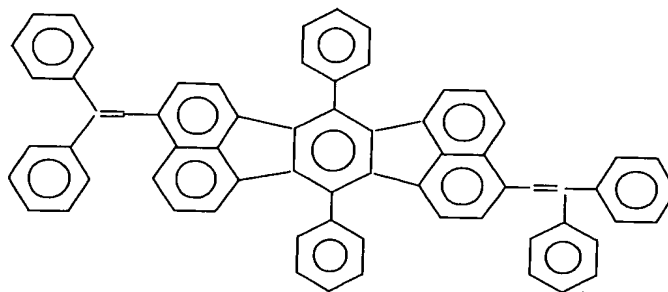




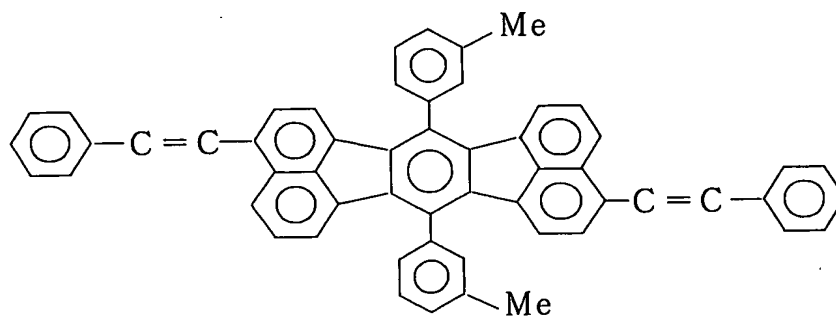
(A-11)



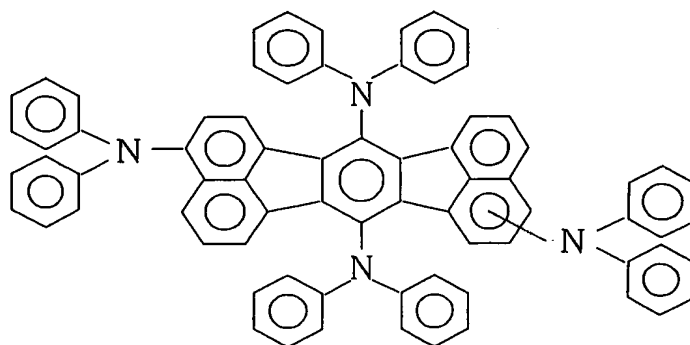
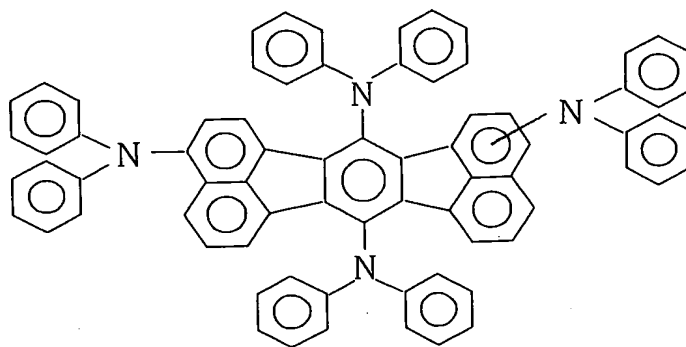
(A-12)



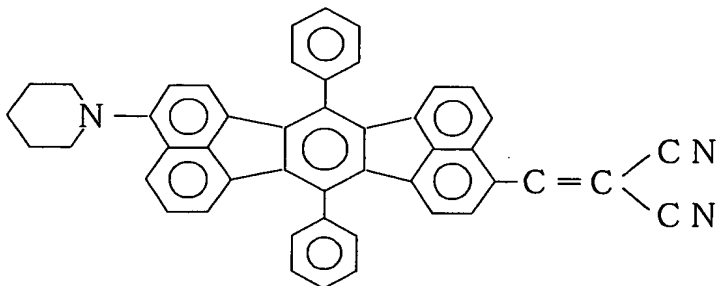
(A-13)



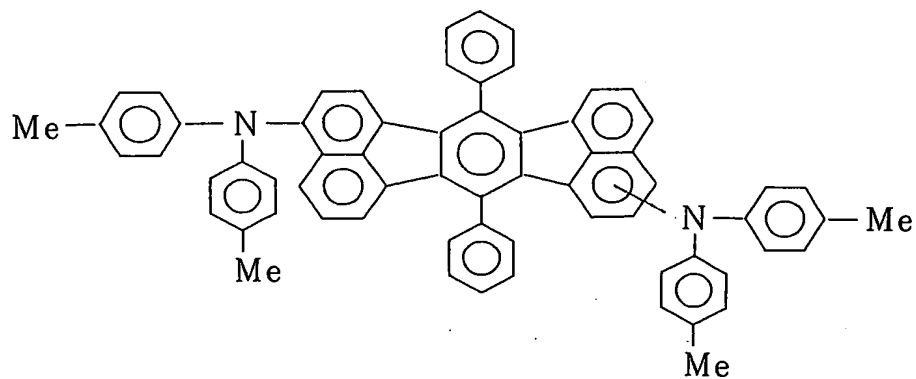
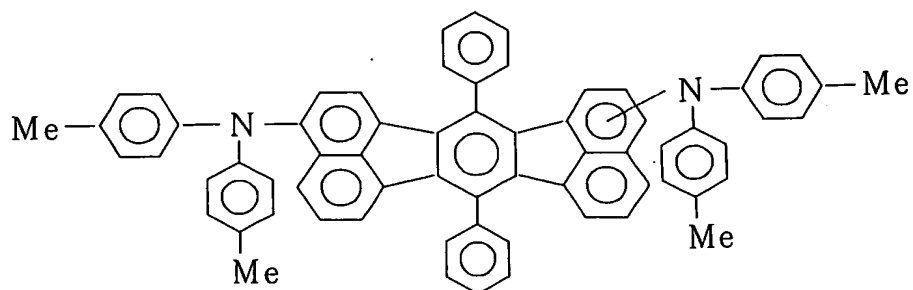
(A-14)



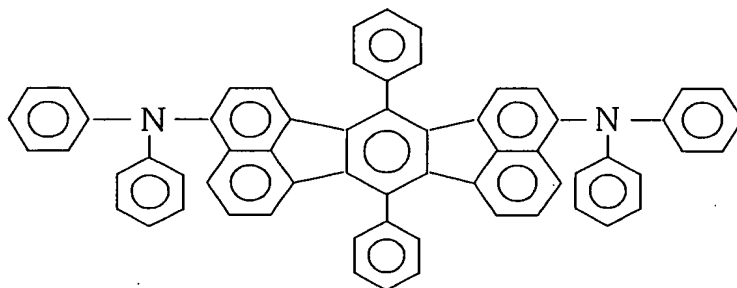
(A-15)



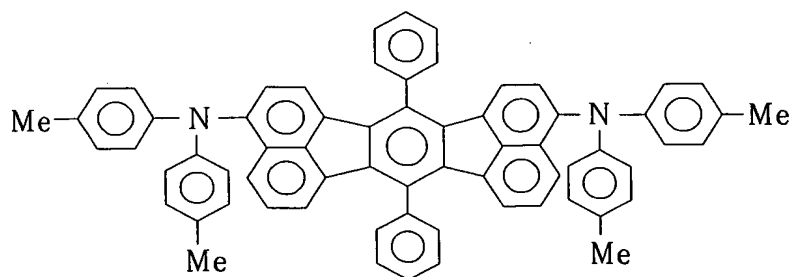
(A-16)



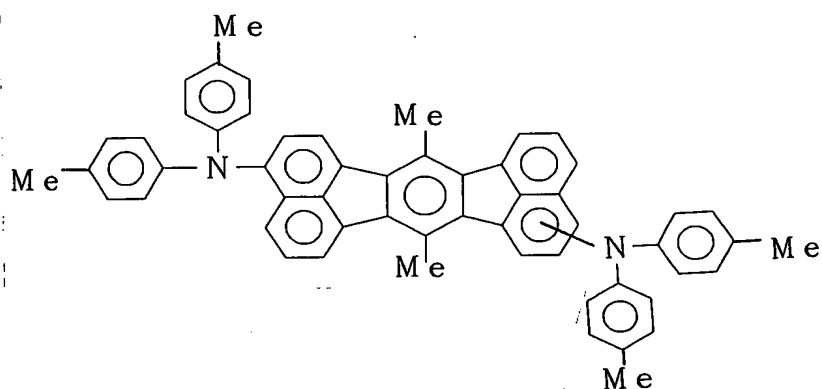
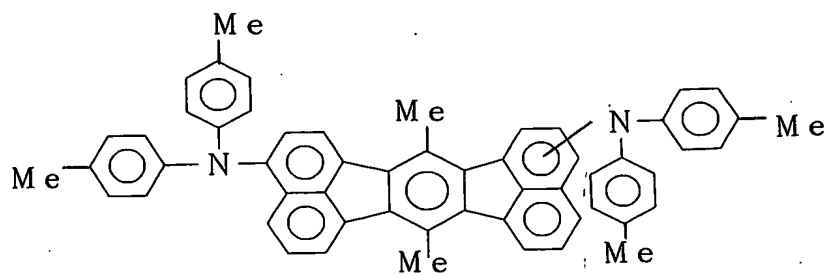
(A-17)



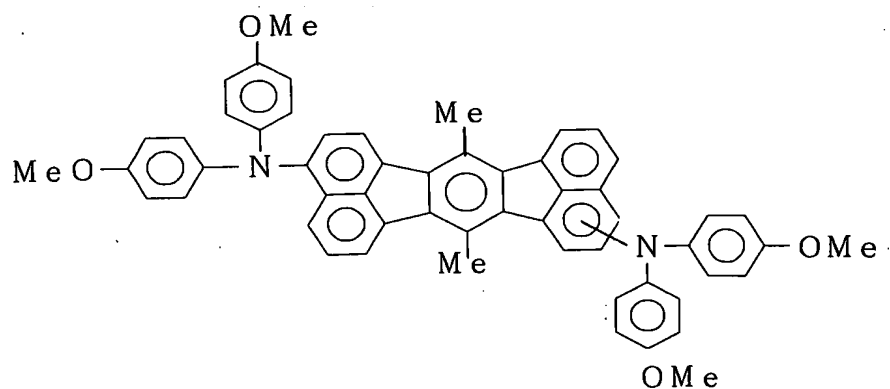
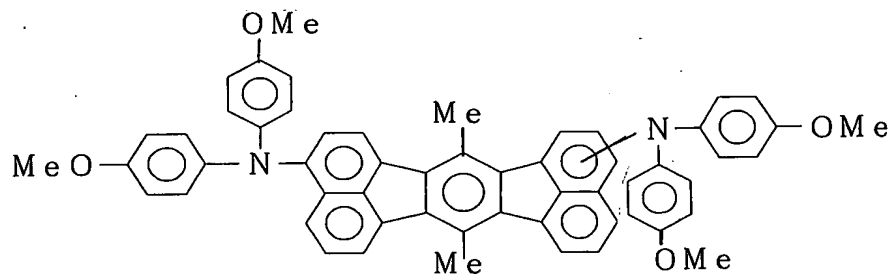
(A-18)



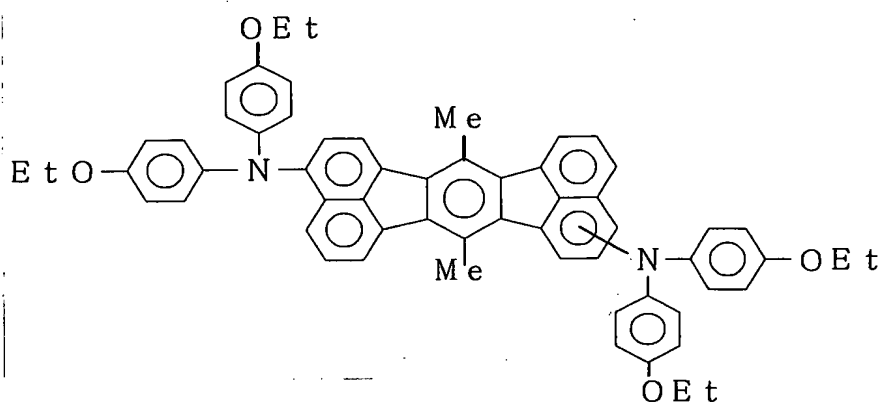
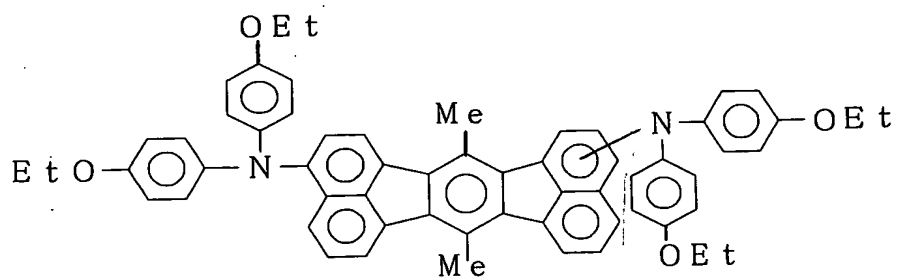
(A-19)



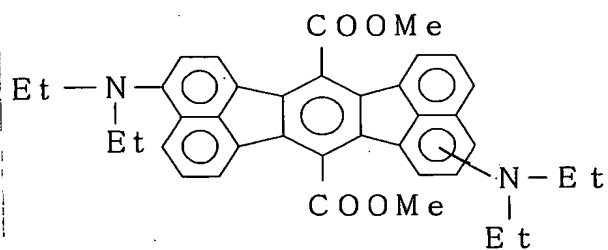
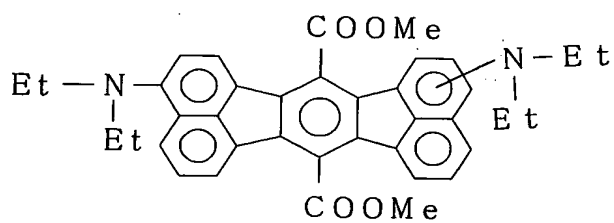
(A-20)



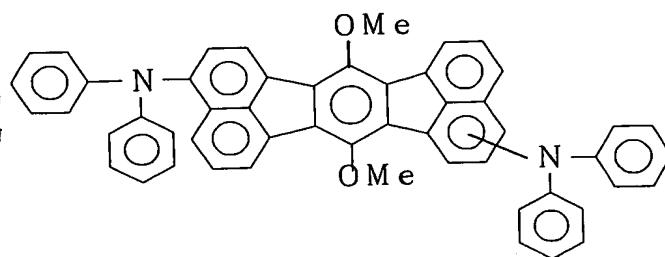
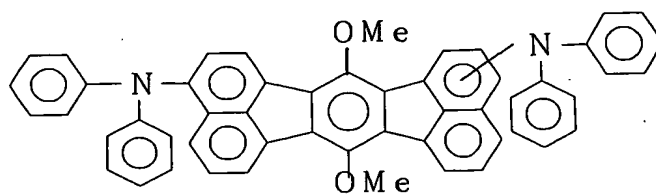
(A - 2 1)



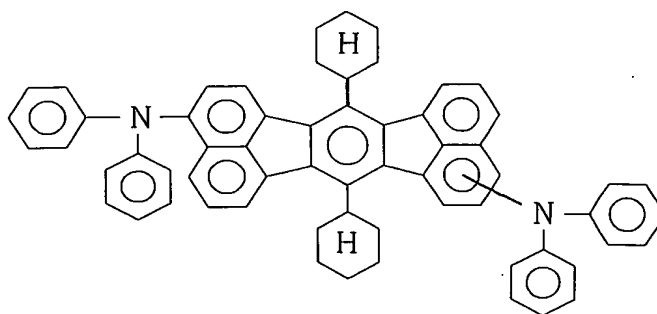
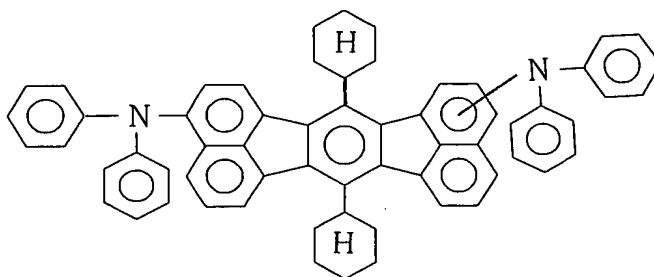
(A - 2 2)



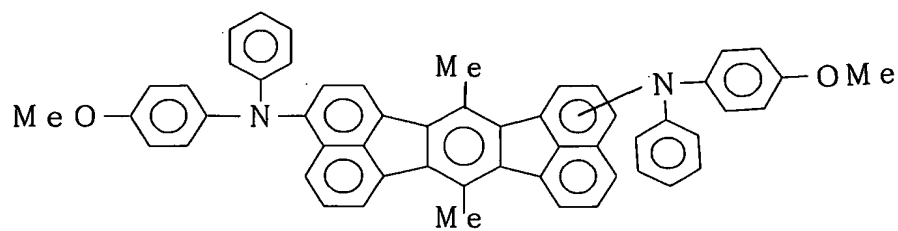
(A-23)



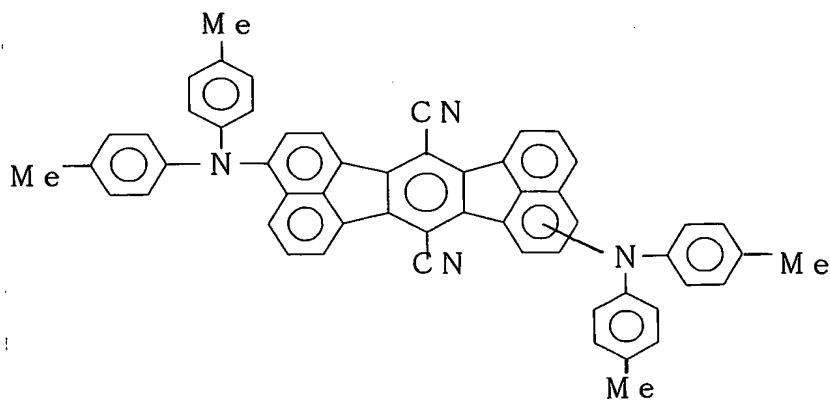
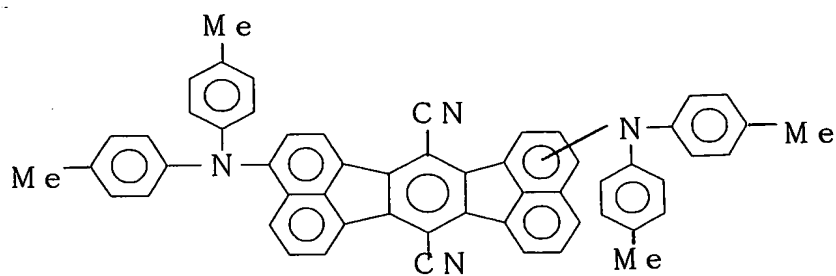
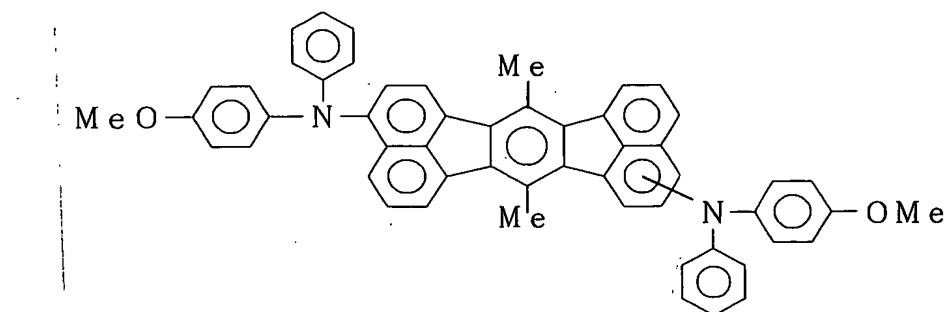
(A-24)

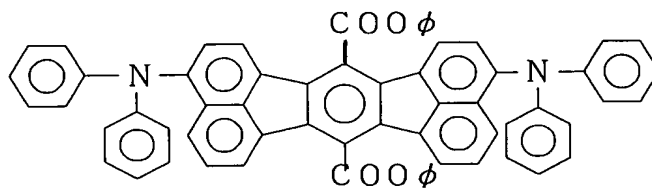
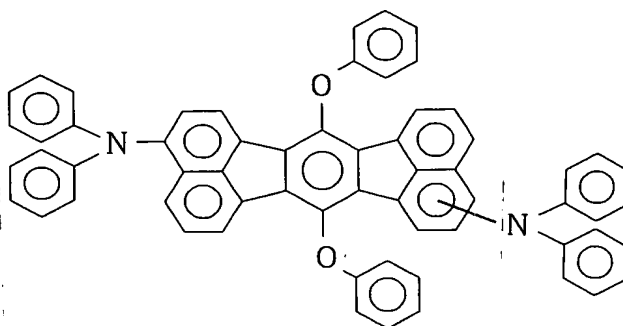
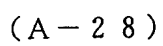


(A-25)



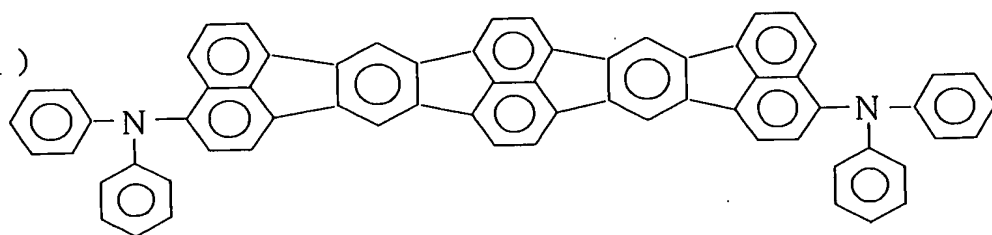
(A-26)



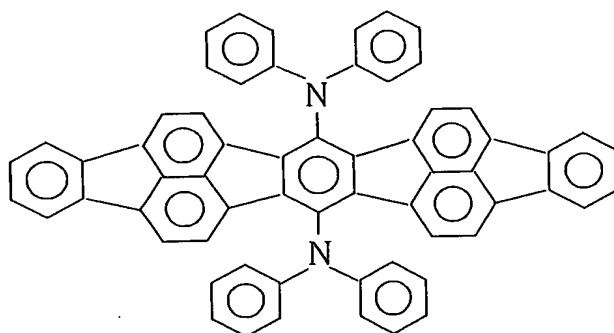
[illegible]

(ϕ はフェニル基)

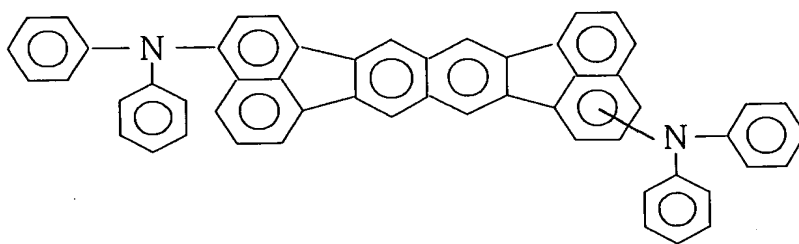
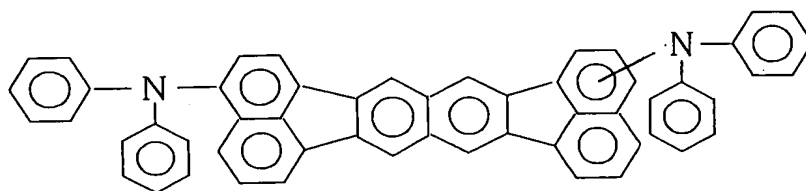
(B-1)

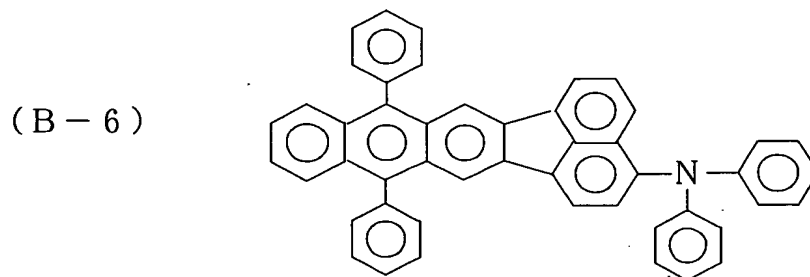
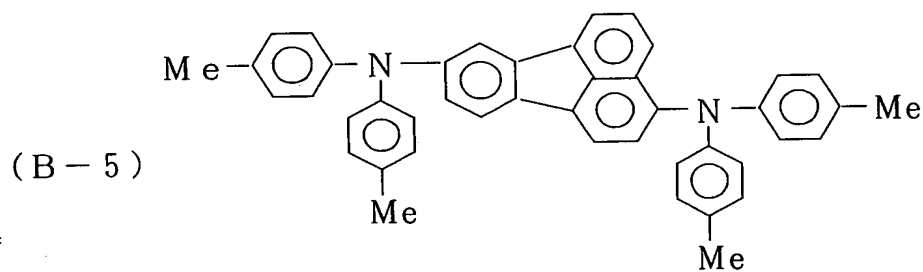
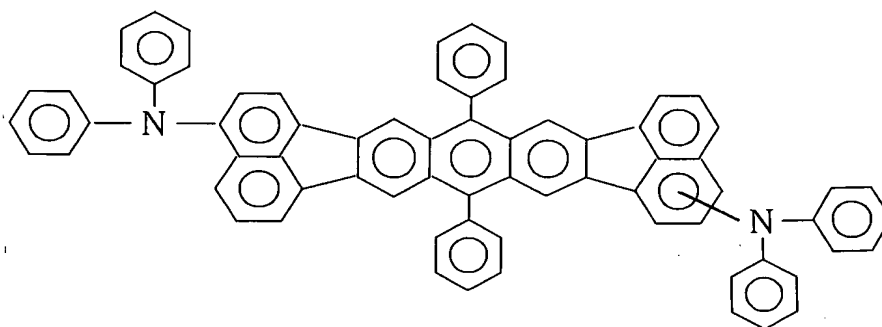
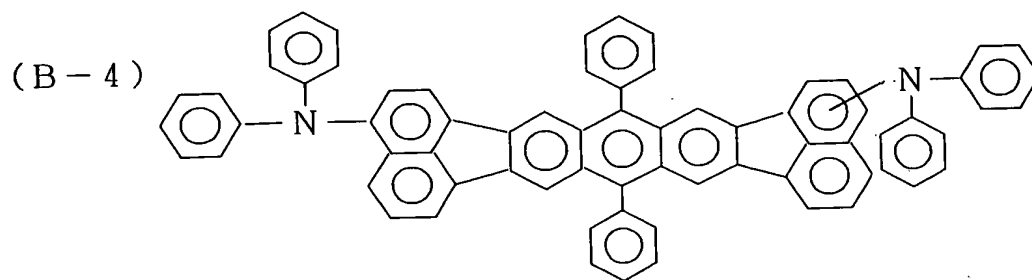


(B-2)

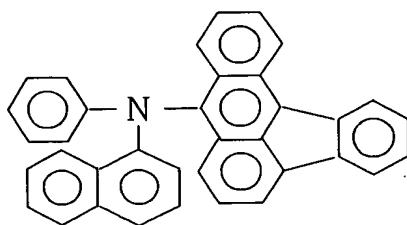


(B-3)

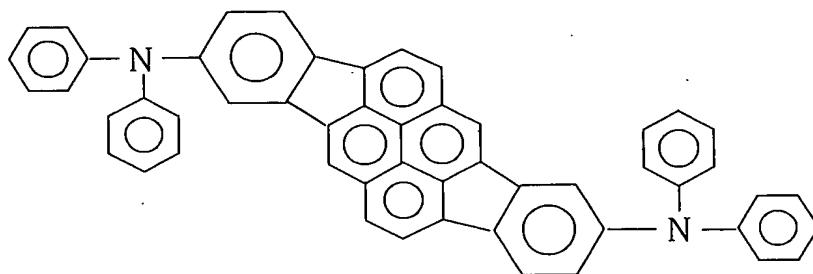




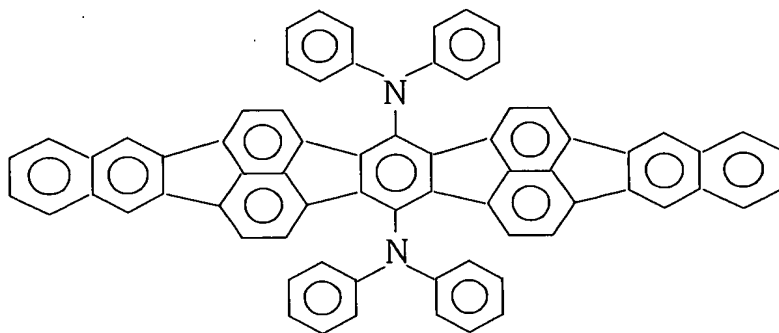
(B-7)



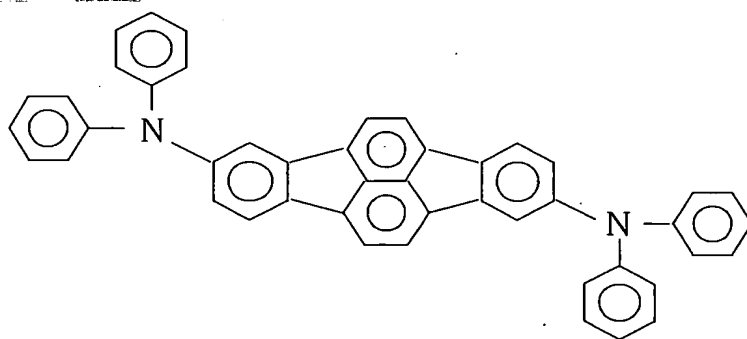
(B-8)



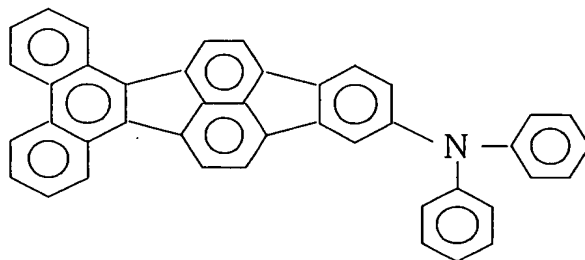
(B-9)



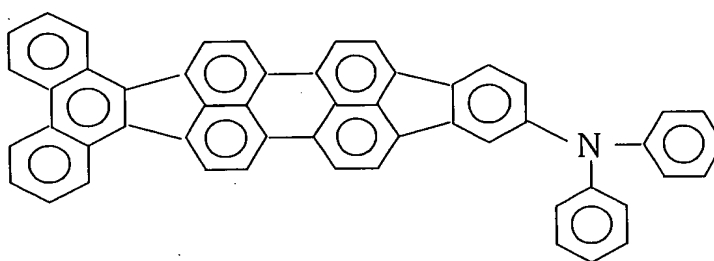
(B-10)



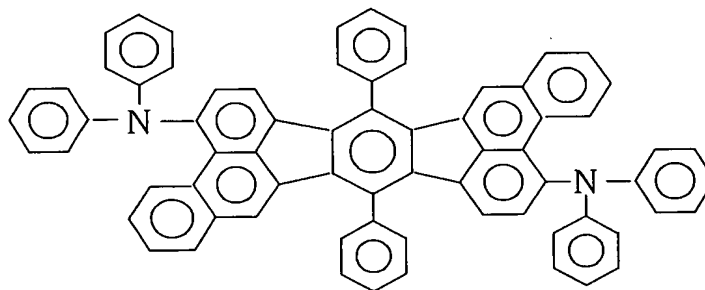
(B-11)



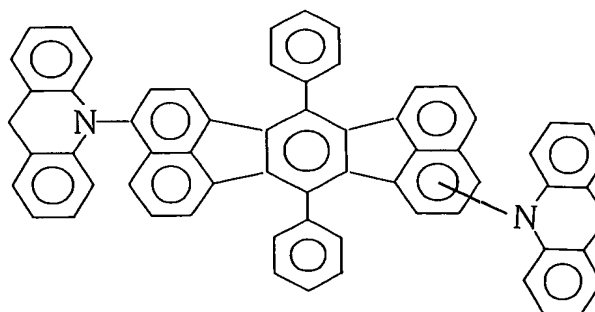
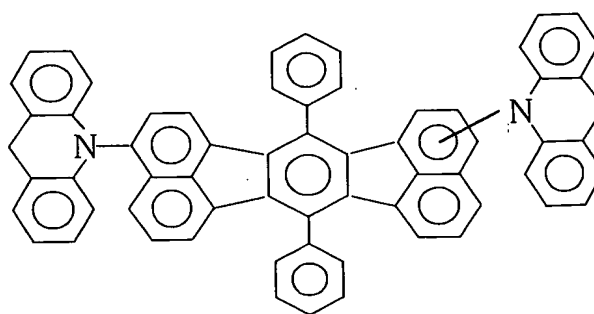
(B-12)



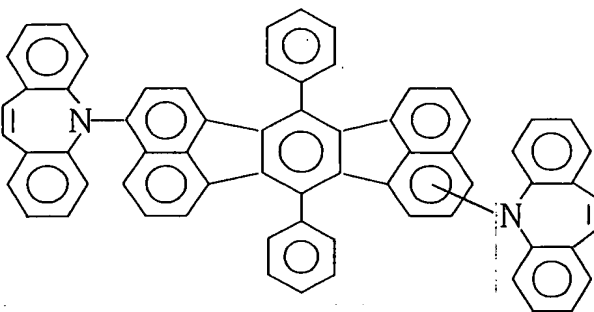
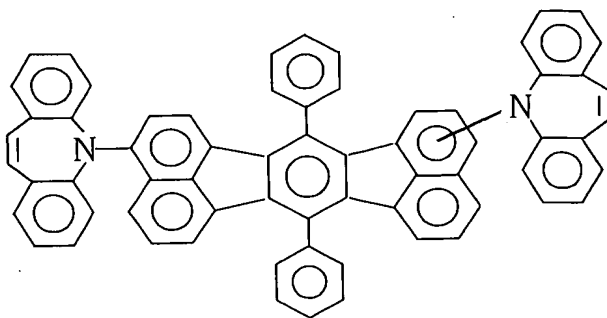
(B-13)



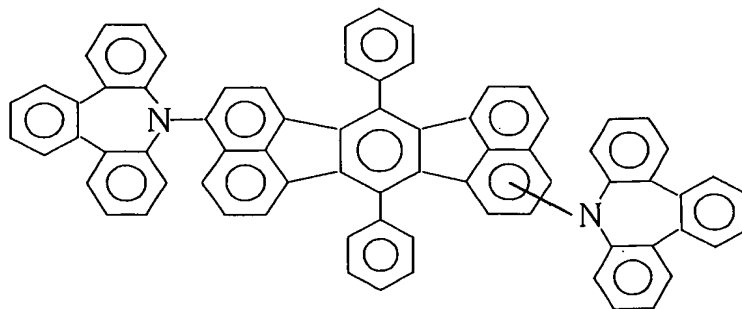
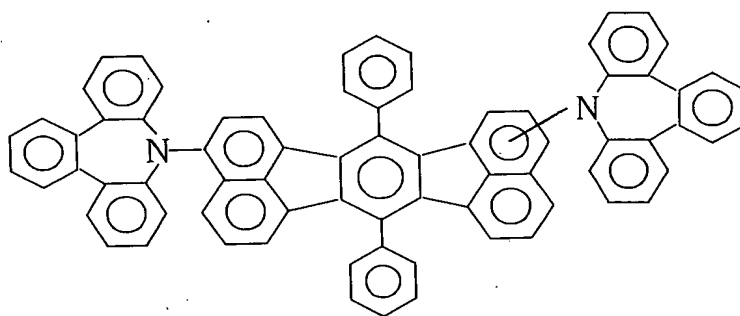
(B-14)



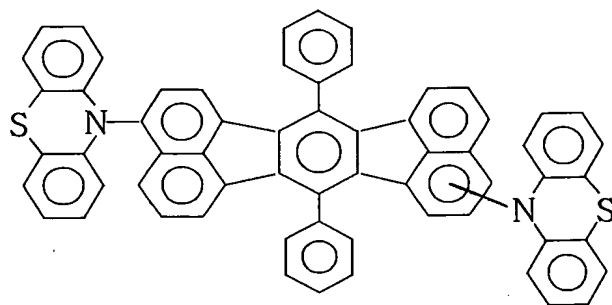
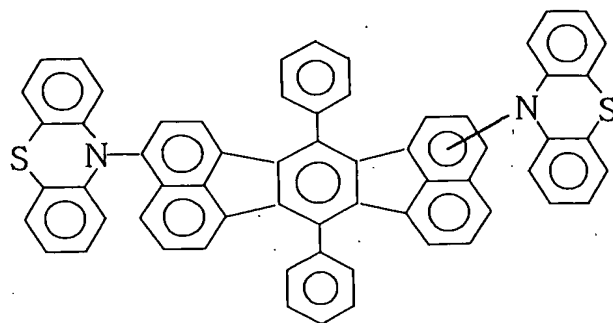
(B-15)



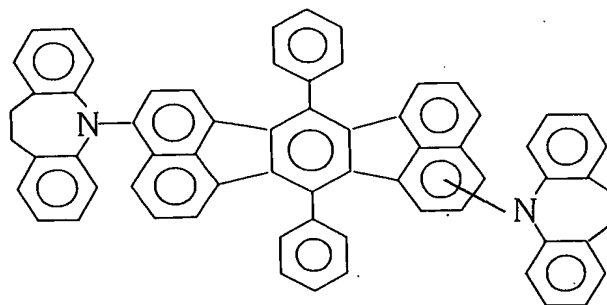
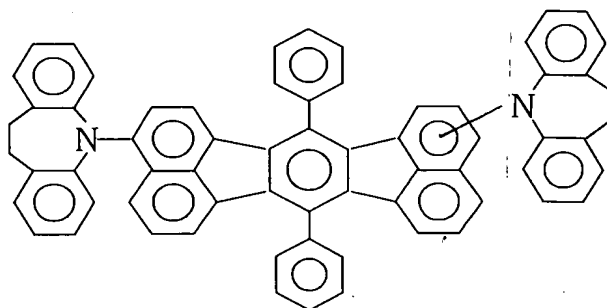
(B-16)



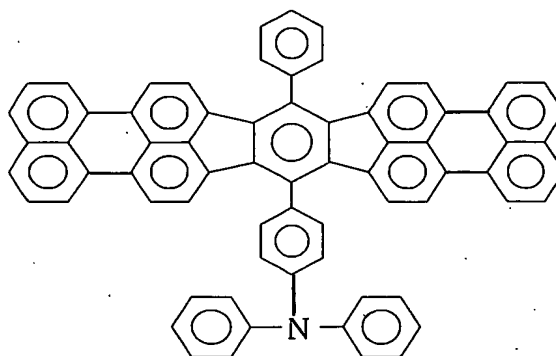
(B-17)



(B-18)



(B-19)



本発明の有機EL素子に使用する化合物は、含フルオランテン骨格にアミン基又はアルケニル基が置換されているため、蛍光収率が高く、赤色系又は黄色系の発光をする。このため、この化合物を用いた有機EL素子は、赤色系～黄色系に発光し、高発光効率で長寿命である。

本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機層を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層したものがある。

発光層には、必要に応じて、本発明の一般式〔1〕～〔18〕の化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。この化合物の好ましい使用法としては、発光層、電子注入層、正孔輸送層又は正孔注入層のいずれかの層に、濃度1～70重量%で添加する。さらに好ましくは、濃度1～20重量%であり、特に本発明の化合物をドーピング材料として用いることが好ましい。

有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、他のドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や白色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

一般式〔1〕～〔18〕の化合物と共に有機層に使用できる発光材料またはホスト材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニ

2025年12月

2025

2025年12月

2025年12月

[illegible]

本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。

また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-

本発明の有機EL素子においては、有機層中に、一般式〔1〕～〔18〕の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適

しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム／銀、マグネシウム／インジウム、リチウム／アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲナイド層、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層（以下、これらを表面層ということがある）を配置するのが好ましい。具体的には、発光媒体層側の陽極表面にケイ素やアルミニウムなどの金属のカルコゲナイド（酸化物を含む）層を、また、発光媒体層側の陰極表面にハロゲン化金属層又は金属酸化物層を配置するのがよい。これにより、駆動の安定化を図ることができる。

前記カルコゲナイドとしては、例えば SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON などが好ましく挙げられ、ハロゲン化金属としては、例えば LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、フッ化希土類金属などが好ましく挙げられ、前記金属酸化物としては、例えば Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO などが好ましく挙げられる。

さらに、本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一対の電極の少なくとも一方の表面に電子伝達化合物と還元性ドーパントの混合領域又は正孔伝達化合物と酸化性ドーパントの混合領域を配置するのも好ましい。このようにすることにより、電子伝達化合物が還元され、アニオンとなり混合領域が、より発光媒体に電子を注入、伝達しやすくなる。また、正孔伝達化合物は酸化され、カチオンとなり混合領域がより発光媒体に正孔を注入、伝達しやすくなる。好ましい酸化性ドーパントとしては、各種ルイス酸やアクセプター化合物が挙

げられる。好ましい還元性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、希土類金属及びこれらの化合物が挙げられる。

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5 nmから10 μ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げられる。

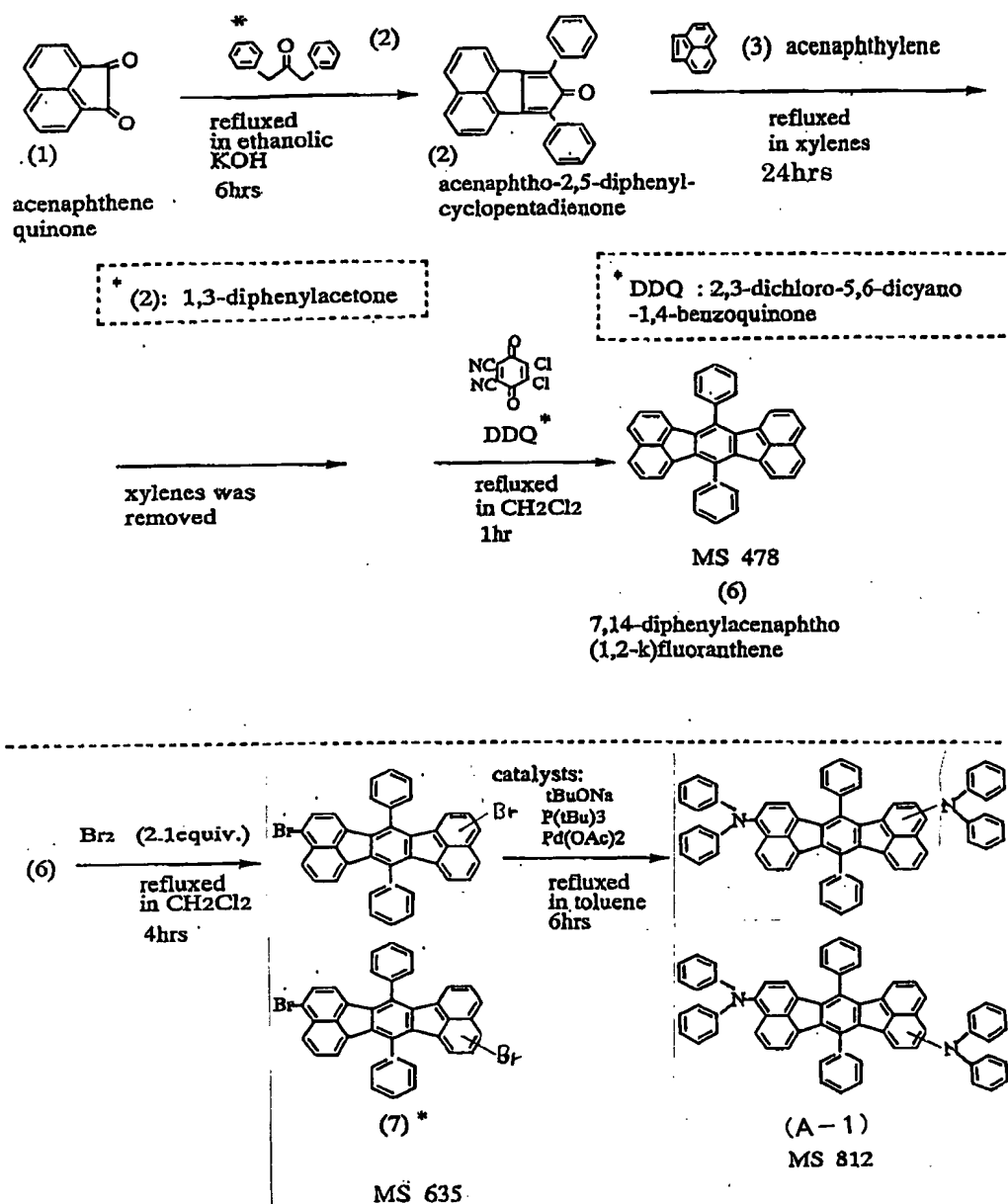
以上のように、有機EL素子の有機層に本発明の化合物を用いることにより、色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機EL素子を得ることができる。

本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビのフラットパネルディスプレイ等の平面発光体、複写機、プリンター、液晶ディスプレイのバックライト又は計器類等の光源、表示板、標識灯等に利用できる。

以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

合成例1（化合物A-1）

以下に示す反応経路によって、3,10-ビス-ジフェニルアミノ-7,14-ジフェニルアセナフト-フルオランテンを合成した。



* (1) \longrightarrow (7)

cf. Jeff D. Debad, Allen J. Bard *J. Am. Chem. Soc.* vol.120 2476 (1998).

(A) 3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト-
[1, 2-k]フルオランテンの合成

J. B. Allenの方法により、アセトナフテンキノン(1)を出発原料とし、7, 14-ジフェニルアセナフトー[1, 2-k]フルオランテン(6)を

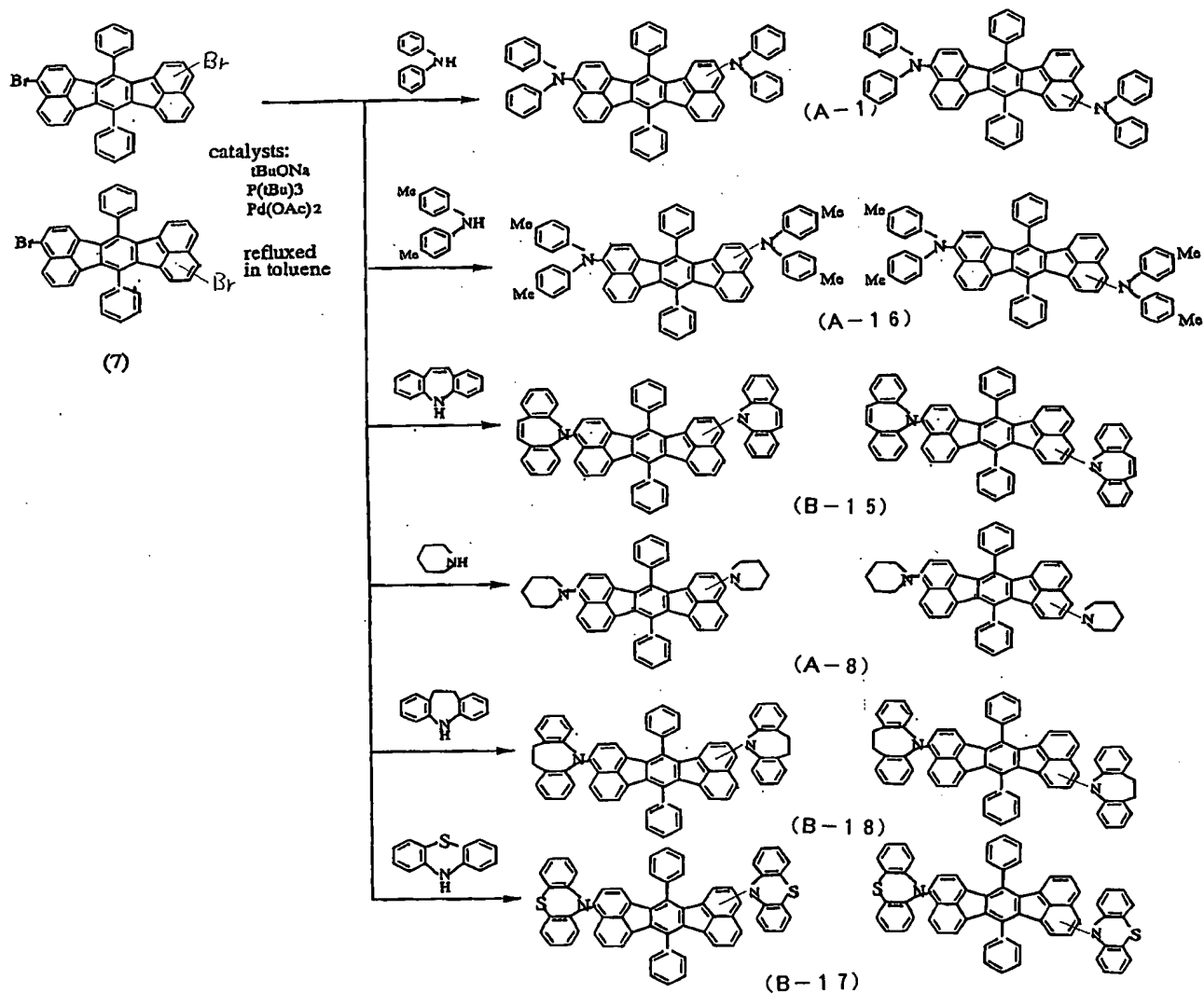
経て、3, 10-及び3, 11-ジブromo-7, 14-ジフェニルアセナフトー
[1, 2-k]フルオランテン(7)を合成した。3, 10-及び3, 11-ジ
ブromo-7, 14-ジフェニルアセナフトー[1, 2-k]フルオランテン(7
)の化学構造は、FD-MS(フィールドディソープションマススペクトル)及
び¹H-NMRスペクトルにより同定した。¹H-NMRスペクトルのケミカル
シフトはAllenの測定値と一致した。(J. D. Debad, A. I. Bard J. Chem. Soc. vo
l. 120 2476(1998)参照)

(B) 3, 10-及び3, 11-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセ
ナフトフルオランテン(化合物A-1)の合成

3, 10-及び3, 11-ジブromo-7, 14-ジフェニルアセナフトー[1
, 2-k]フルオランテン(7) 3.56グラム(5.6 mmol)、ジフェ
ニルアミン 1.89グラム(11.2 mmol)、酢酸パラジウム 0.06
グラム(0.3 mmol)、トリターシャリーブチルホスフィン 0.22グ
ラム(1.1 mmol)、ソジウムターシャリーブトキシド 1.51グラ
ム(14.0 mmol)をトルエン 150ミリリットルに室温で溶かし、6時
間還流加熱して反応させた。反応液をろ過し、ろ液を濃縮して赤橙色の粉末状固
体4.8グラムを得た。トルエンに溶解した後、シリカゲルを充填したカラムク
ロマトグラムにより分別し、主成分4.1グラムを得た。FD-MS(812)
及び化合物(7)の構造より、3, 10-及び3, 11-ジフェニルアミノ-7
, 14-ジフェニルアセナフトフルオランテン(化合物A-1)であることを
確認した。また、反応液中の析出物もろ別したが、アセトン及び水で洗浄後、乾
燥し0.6グラムの粉末状固体を得た。FD-MS(812)及び¹H-NMR
スペクトルにより、ろ液からの分別物と同じ構造であると確認した。

同様に、3, 10-及び3, 11-ジアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフ
トー[1, 2-k]フルオランテン類である、化合物A-16(合成例2)、化
合物B-15(合成例3)、化合物A-8(合成例4)、化合物B-18(合成

例 5) 及び化合物 B - 1.7 (合成例 6) の反応経路を以下に示す。



合成例 2 (化合物 A - 1 6)

合成例 1 (B) において、ジフェニルアミンの代わりに、 p, p' -ジトリルアミン 2.31 グラム (11.7 mmol) を用いた以外は同様にして反応させた。反応後、反応溶液をろ過し、ろ液を水で洗浄した後、濃縮し、赤色の粉末状固体を得た。この固体を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより分別し、高純度の主成分 2.9 グラムを得た。FD-MS (868) より、化合物 A - 1 6 であると確認した。

1. The first part of the paper is devoted to the study of the asymptotic behavior of the solutions of the system (1) as $t \rightarrow \infty$. It is shown that the solutions of the system (1) are bounded and tend to zero as $t \rightarrow \infty$.

合成例 4 (化合物 A-8)

合成例 5 (化合物 B-18)

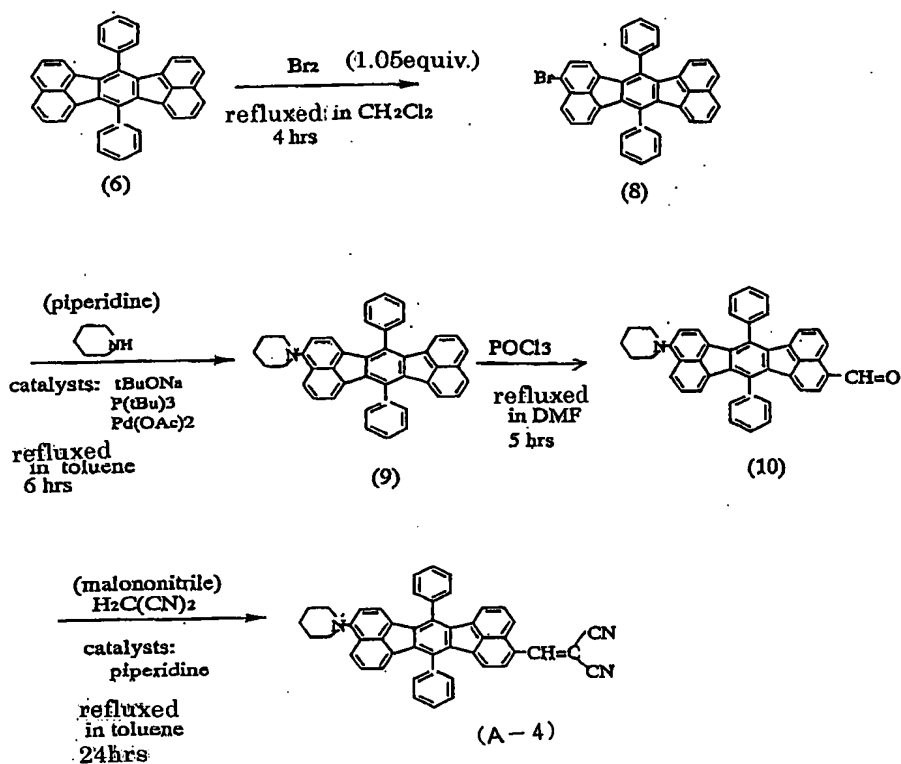
合成例 6 (化合物 B-17)

4 1

液を、ろ過し、ろ液を濃縮、乾燥し、4.2グラムの橙色の粉末状固体を得た。
この固体のトルエン溶液を、シリカゲルを充填した薄層クロマトグラフィーにより分取し、高純度の主成分2.6グラムを得た。FD-MS(872)より、化合物B-17であると確認した。

合成例7(化合物A-4)

以下に示す反応経路によって、化合物A-4を合成した。



化合物(8)を合成する際の反応液の薄層クロマトグラフィーにより、化合物(6)のスポットが消失するまで反応させた。反応液を0.1N-NaOH水溶液で洗浄、濃縮後、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分取して化合物(8)を得た。

合成例1(B)において、(7)の代わりに(8)を3.12グラム(5.6 mmol)、ジフェニルアミンの代わりに、ピペリジン 0.51グラム(11.5 mmol)を用いた以外は同様にして反応させ、得られた固体のトルエン溶

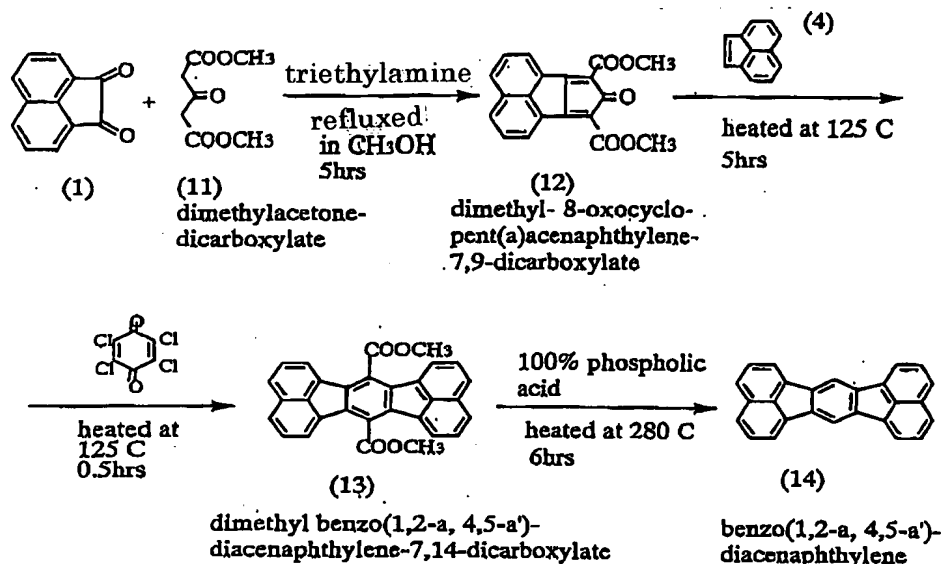
液を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分取し、高純度の化合物(9)を2.2グラム得た。

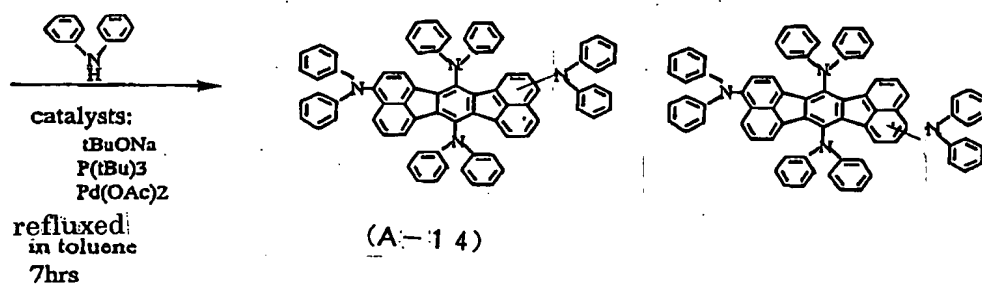
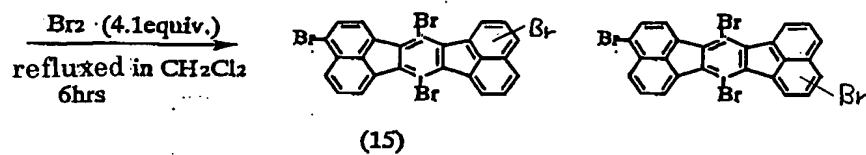
化合物(9) 5.61グラム(10.0mmol)を、ジメチルホルムアミド 30ミリリットルに溶かし、オキシ塩化リン 1.68グラム(11.0mmol)を加えて、加熱還流した。ろ液を、シリカゲルを充填したカラムクロマトグラフィーにより分別し、高純度の主成分4.0グラムを得た。FD-MS(589)より、化合物(10)であると確認した。

次に、化合物(10) 4.7グラム(8.0mmol)を、マロノニトリル 0.7グラム(10.6mmol)と反応させた。反応溶液中に析出した生成物のテトラヒドロフラン溶液を、シリカゲルを充填した薄層クロマトグラフィーにより分取して、高純度で赤橙色の結晶3.6グラムを得た。FD-MS(637)より、化合物A-4であることを確認した。

合成例8(化合物A-14)

以下に示す反応経路によって、化合物A-14を合成した。(S.H. Tucker J. Chem. Soc. 1462(1958) 参照)

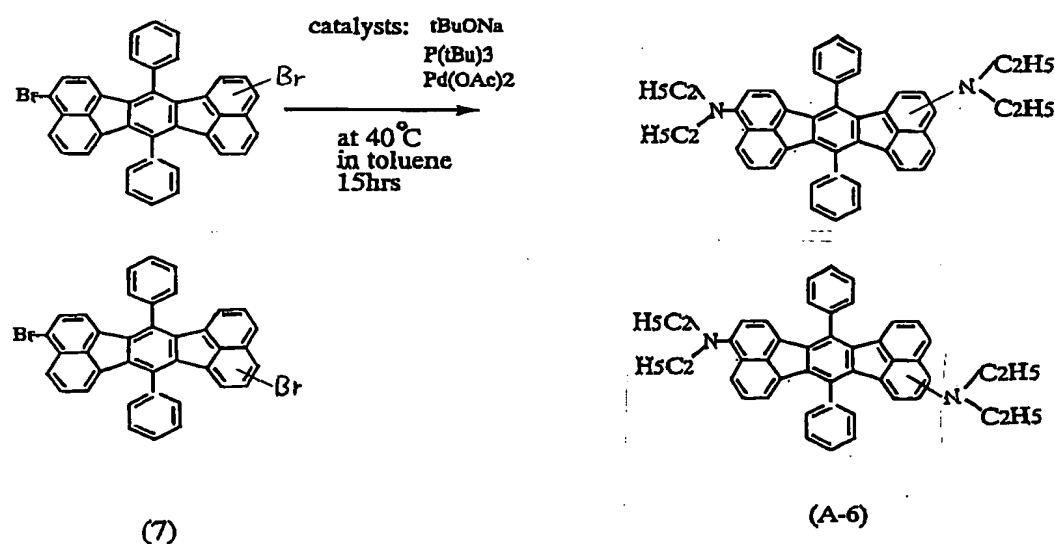




* (1) \rightarrow (14) cf. S. H. Tucker J. Chem. Soc. 1462 (1958)

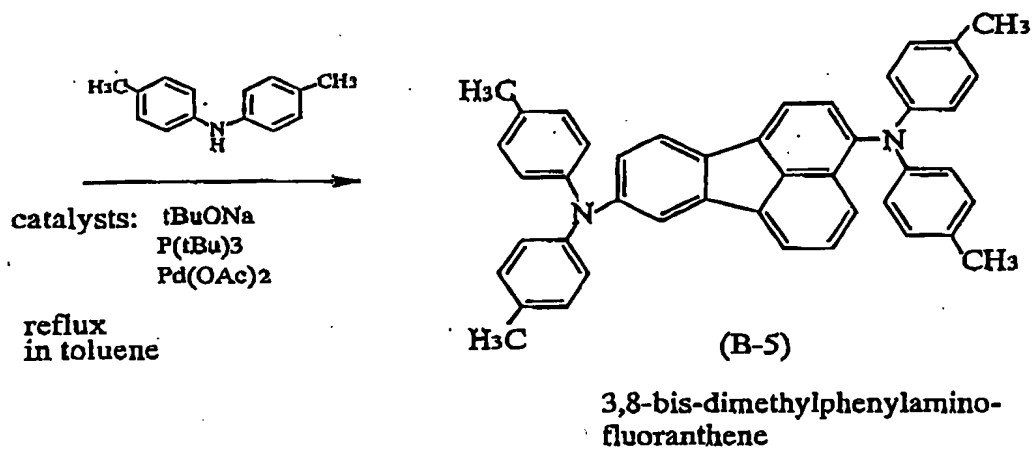
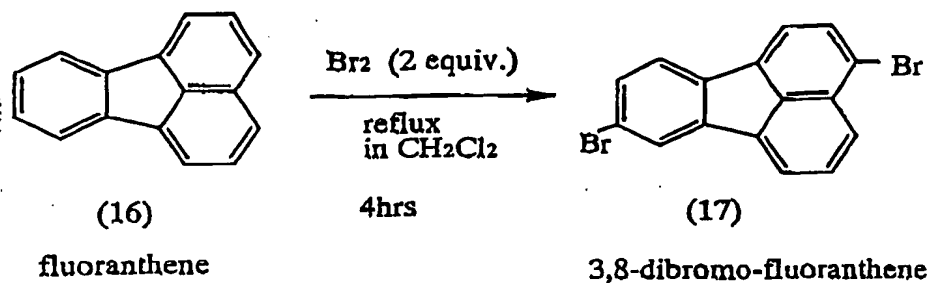
合成例 9 (化合物 A-6)

以下に示す反応経路によって、化合物 A-6 を合成した。



合成例 10 (化合物 B-5)

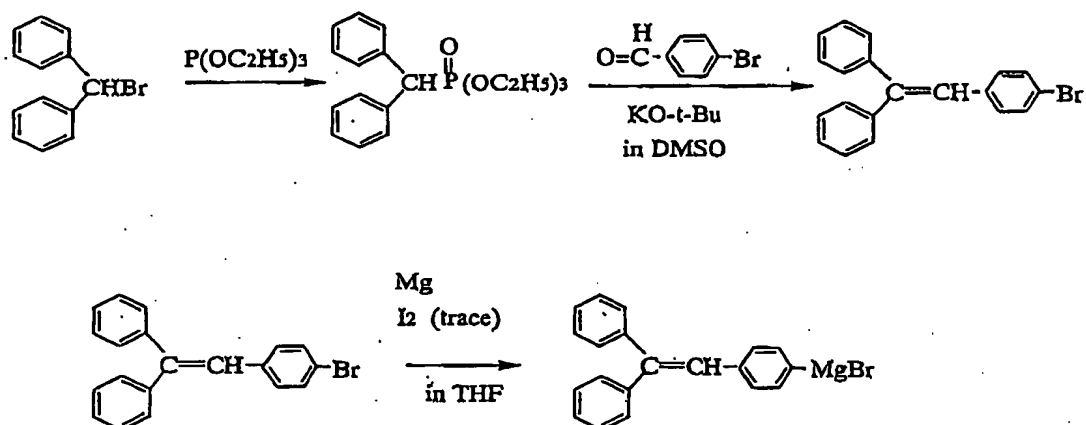
以下に示す反応経路によって、化合物 B-5 を合成した。(Beil. 5 (3) 2278 参照)

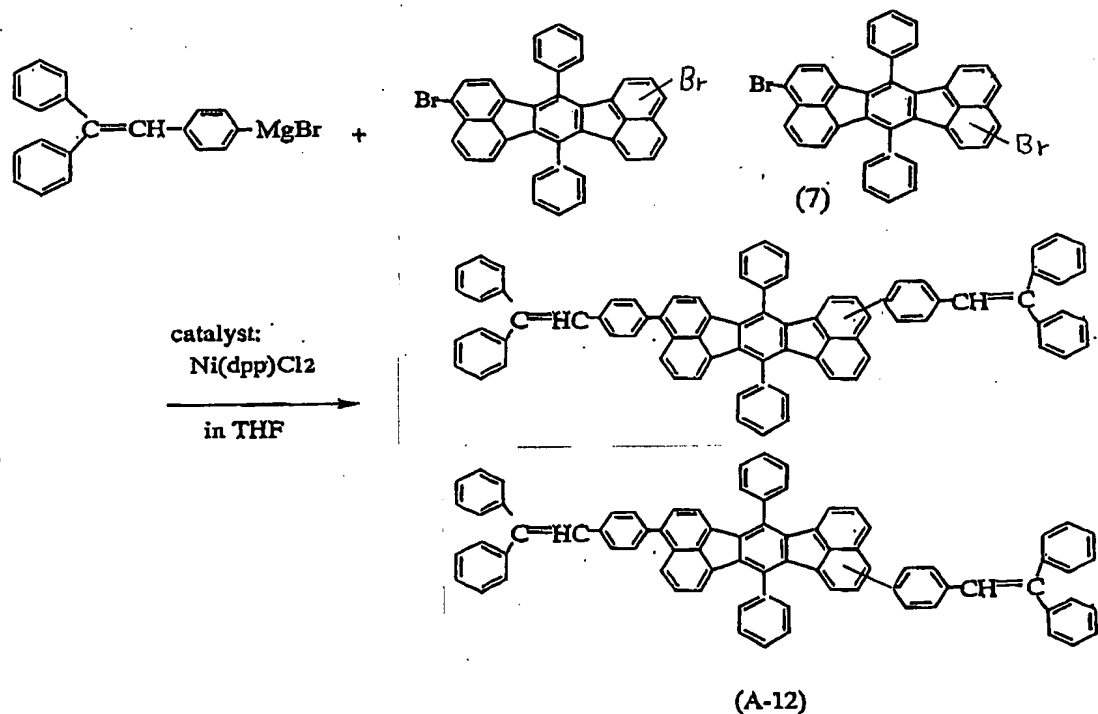


(16): cf. Beil. 5(3) 2278

合成例 1 1 (化合物 A-1 2)

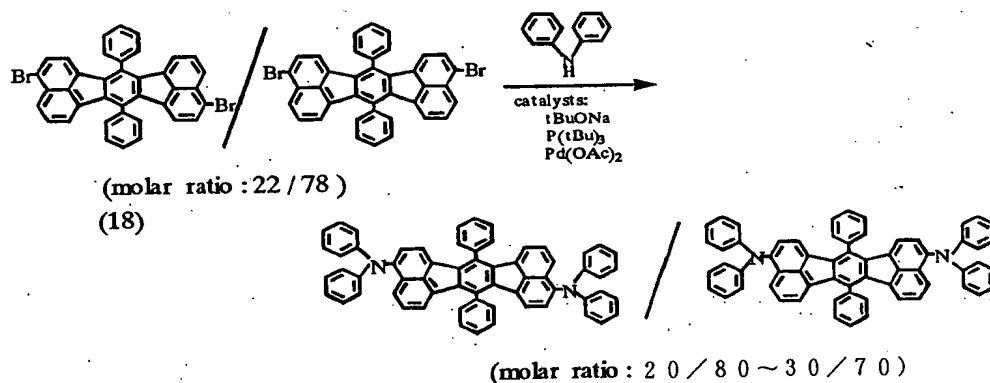
以下に示す反応経路によって、化合物 A-1 2 を合成した。





合成例 1 2

以下に示す反応経路によって、3, 10-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k] フルオランテン及び3, 11-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k] フルオランテンのモル比が20/80~30/70の組成物を合成した。



(A) 3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト-

1. *Chlorophyll a* (Chl *a*) is the primary photosynthetic pigment in most algae and higher plants. It is a green pigment that absorbs light energy in the blue and red regions of the visible spectrum. Chl *a* is essential for the light-dependent reactions of photosynthesis.

2. *Chlorophyll b* (Chl *b*) is an accessory pigment found in green algae and higher plants. It absorbs light energy in the blue and orange-red regions of the visible spectrum. Chl *b* transfers the absorbed energy to Chl *a* for use in photosynthesis.

3. *Carotenoids* are a group of pigments that include carotenes and xanthophylls. They absorb light energy in the blue and green regions of the visible spectrum. Carotenoids transfer the absorbed energy to Chl *a* and also play a role in protecting the photosynthetic apparatus from damage by excess light.

4. *Phycobilins* are water-soluble pigments found in cyanobacteria and red algae. They absorb light energy in the blue and green regions of the visible spectrum. Phycobilins transfer the absorbed energy to Chl *a* for use in photosynthesis.

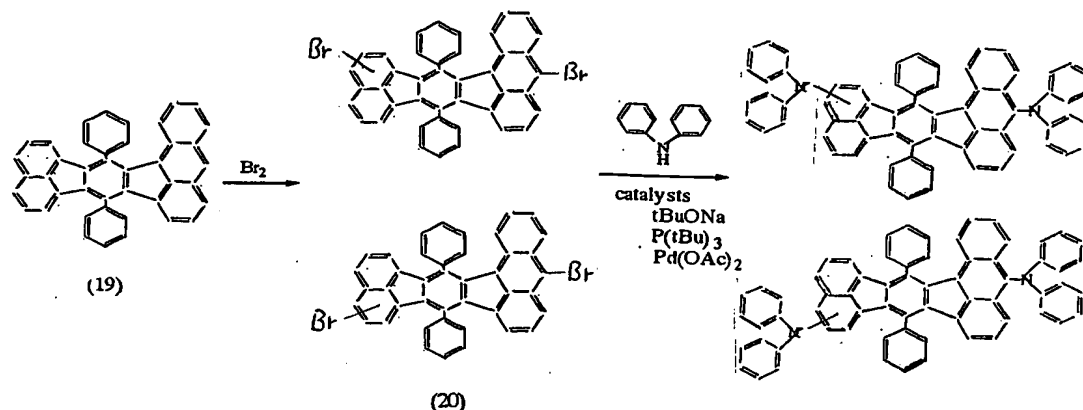
5. *Phaeophytins* are pigments found in brown algae and some other groups. They are derived from Chl *a* and absorb light energy in the blue and green regions of the visible spectrum. Phaeophytins transfer the absorbed energy to Chl *a*.

(B) 3, 10-及び3, 11-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセ
ナフト- [1, 2-k] フルオランテン組成物 [モル比: 20~30/80~7
0] の合成

3, 10-及び3, 11-ジブプロモー7, 14-ジフェニルアセナフトー [1, 2-k] フルオランテン組成物 [モル比: 22/78] (18) 5.00グラム (7.9 mmol)、ジフェニルアミン 2.78グラム (16.5 mmol)、酢酸パラジウム 0.09グラム (0.09 mmol)、トリターシャリーブチルホスフィン 0.44グラム (2.2 mmol)、ソジウムターシャリーブトキサイド 2.12グラム (19.6 mmol) をトルエン 100ミリリットルに溶かし、6時間還流加熱して反応させた。反応液をろ過し、ろ液の濃縮液をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより分別し、赤橙色の粉末状固体 6.20グラムを得た。FD-MS (812) 及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトル ($\text{H}: 400\text{ MHz}$ 、測定溶媒: DMSO (120°C)、図1参照) により、3, 10-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフトー [1, 2-k] フルオランテンと3, 11-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフトー [1, 2-k] フルオランテン (A-1) のモル比が20/80~30/70の組成物であると確認した。

以下に示す反応経路によって、5，12-及び/又は5，13-ビス-ジフェニルアミノ-9，16-ジフェニルフルオランテノ[8，9-a]アセアント

リレンを合成した。



(A) 9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレン (19) の合成

9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレンは、Bandyopadhyai の方法を参考にして、アセアントリレンキノンを出発原料とした 1, 3-ジフェニルシクロペンタ [a] アセアントリレン-2-オンとアセナフチレンとの反応により合成した。[Indian J. Chem. Vol. 21B, 91 (1982) 参照]

(B) 5, 12-及び/又は 5, 13-ジブromo-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレン (20) の合成

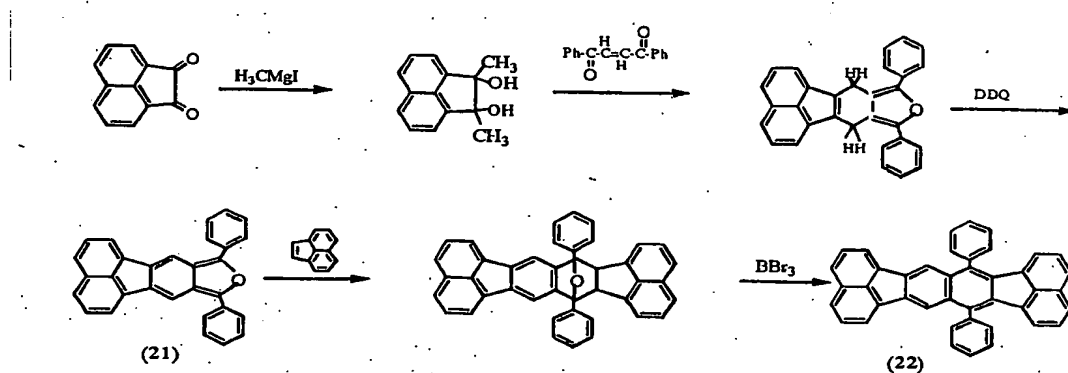
9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレン (19) 4.00 グラム (7.6 mmol) を塩化メチレン 240 ミリリットルに溶かし、還流加熱しながら臭素の 1 M 塩化メチレン溶液 18.0 ミリリットルを滴下し、2 時間反応させた。反応液は酸性ソーダ水溶液と純水で洗浄し、濃縮して 5.06 グラムの黄褐色粉末状固体を得た。この化合物は、FD-MS (686) 及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより、5, 12-ジブromo-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレン及び/又は 5, 13-ジブromo-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレントと確認した。

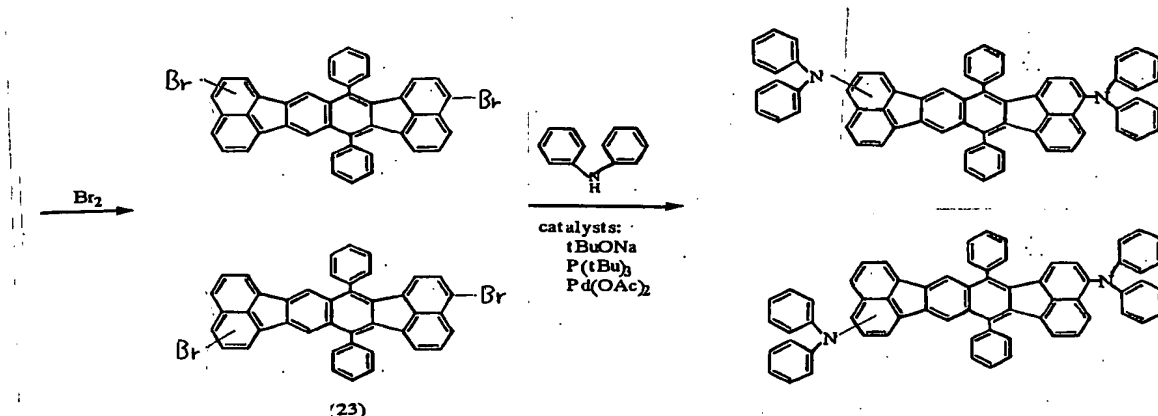
(C) 5, 12-及び/又は5, 13-ビス-ジフェニルアミノ-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレンの合成

5, 12-及び/又は5, 13-ジブromo-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレン (20) 5.00グラム (7.4 mmol)、ジフェニルアミン 2.75グラム (16.2 mmol)、酢酸パラジウム 0.09グラム (0.4 mmol)、トリ-ターシャリーブチルホスフィン 0.43グラム (2.2 mmol)、ソジウム-ターシャリーブトキサイド 2.05グラム (20.6 mmol) をトルエン 200ミリリットルに溶かし、5時間還流加熱して反応させた。反応液をろ過し、ろ液の濃縮液をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより精製し、黒紫色の粉末状の主成分 4.27グラムを得た。この化合物は、FD-MS (862) 及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (H: 400 MHz、測定溶媒: DMSO (120°C)、図2参照) により、5, 12-及び/又は5, 13-ビス-ジフェニルアミノ-9, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-a] アセアントリレンであると確認した。

合成例 14

以下に示す反応経路によって、3, 11-及び/又は3, 12-ビス-ジフェニルアミノ-7, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテンを合成した。





(A) 2, 5-ジフェニルフルオランテノ [1 1', 1 2' -3, 4] フラン
(2 1.) の合成

S. H. T u c k e r の方法[J. Chem. Soc.. 1462(1958)]を参考にして合成した 7, 8-ジメチルアセナフテン-7, 8-ジオールとトランス-1, 2-ジベンゾイル-エチレンをN. C a m p b e l l の方法[J. Chem. Soc.. 1555(1949)]で反応させて2, 5-ジフェニル-フルオランテノ[11', 12'-3, 4]フラン(21)を合成した。

(B) 7, 16-ジフェニルフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (22) の合成

2, 5-ジフェニルフルオランテノ[11', 12'-3, 4]フラン(21) 5.00グラム(12.7mmol)とアセナフチレン 3.86グラム(19.0mmol)をキシレン 500ミリリットルと塩化メチレン 660ミリリットルの混合溶媒に加え3時間、還流加熱した。この溶液を冷却してBB_rの1M塩化メチレン溶液 16.0ミリリットルを滴下し、さらに4時間60℃で加熱した。反応液は炭酸水素ナトリウム水溶液および純水で洗浄し、濃縮液をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより精製し、3.20グラムの黄色結晶を得た。この化合物は、FD-MS(528)及び¹H-NMRスペクトルにより、7, 16-ジフェニルフルオランテノ[8, 9-k]フルオラ

ンテン (22) であると確認した。

(C) 3, 11-及び/又は3, 12-ジブromo-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (23) の合成

7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (22) 2.30 グラム (4.3 mmol) を塩化メチレン 230 ミリリットルに溶かし、還流加熱しながら臭素の1M塩化メチレン溶液9.0ミリリットルを滴下し、さらに2時間反応させた。反応液はカ性ソーダ水溶液および純水で洗浄、濃縮して3.06グラムの淡黄褐色結晶を得た。この化合物は、FD-MS (686) 及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより、3, 11-及び/又は3, 12-ジブromo-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (23) であると確認した。

(D) 3, 11-及び/又は3, 12-ビス-ジフェニルアミノ-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテンの合成

3, 11-及び/又は3, 12-ジブromo-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテン (23) 3.92 グラム (5.7 mmol)、ジフェニルアミン 2.03 グラム (12.0 mmol)、酢酸パラジウム 0.07 グラム (0.07 mmol)、トリ-ターシャリーブチルホスフィン 0.33 グラム (1.7 mmol)、ソジウム-ターシャリーブトキサイド 1.56 グラム (14.4 mmol) をトルエン 120 ミリリットルに溶かし、6時間還流加熱して反応させた。反応液をろ過し、ろ液をシリカゲルを充填したカラムクロマトグラムにより精製し、橙色粉末状結晶 4.27 グラムを得た。この化合物は、FD-MS (862) 及び $^1\text{H-NMR}$ スペクトル ($\text{H}: 400 \text{ MHz}$ 、測定溶媒: DMSO (120°C)、図3参照) により、3, 11-及び/又は3, 12-ビス-ジフェニルアミノ-7, 16-ジフェニルーフルオランテノ [8, 9-k] フルオランテンであると確認した。

合成例 15

3, 10-ビス-ジトリルアミノ-7, 14-ジフェニルアミノアセナフト-
[1, 2-k]フルオランテン及び3, 11-ビス-ジトリルアミノ-7, 14-
ジフェニルアミノアセナフト-[1, 2-k]フルオランテンのモル比が80
/20~90/10の組成物を合成した。

(A) 3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト-
[1, 2-k]フルオランテン組成物(18)の合成

合成例 1 (A) の反応液可溶部を濃縮し、テトロヒドロフランに全て溶解し再結晶した後、析出部分を除き、可溶部を濃縮してジブロモ化合物を得た。このジブロモ化合物は、3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフトー[1, 2-k]フルオランテンのモル比が80:20~90:10であることを¹H-NMRスペクトルにより確認した。

(B) 3, 10-及び3, 11-ビス-ジトリルアミノ-7, 14-ジフェニル
アセナフト- [1, 2-k] フルオランテンのモル比が80/20~90/10
の組成物の合成

合成例 12 (B) において、ジフェニルアミンの代わりにジ-*p*, *p*-ジトリルアミンを用いたことを除き同様にして、異性体のモル比 80/20~90/10 の 3, 10-及び 3, 11-ビス-ジトリルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト-〔1, 2-*k*〕フルオランテン (A-16) を合成した。

合成例 16

3, 10-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアミノアセナフト-
-[1, 2-k]フルオランテン及び3, 11-ビス-ジフェニルアミノ-7,
14-ジフェニルアミノアセナフト-[1, 2-k]フルオランテンのモル比が
80/20~90/10の組成物を合成した。

(A) 3, 10-及び3, 11-ジブロモ-7, 14-ジフェニルアセナフト-
[1, 2-k]フルオランテン組成物(18)の合成

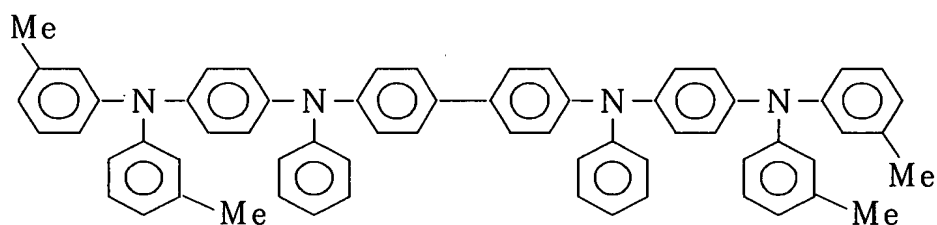
合成例 15 (A) と同様にしてジブロモ化合物を得た。

(B) 3, 10-及び3, 11-ビス-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k] フルオランテン (A-1) のモル比が80/20~90/10の組成物の合成

(A) で得られたジブROM化合物を用い、合成例12 (B) と同様にして、3, 10-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k] フルオランテンと3, 11-ジフェニルアミノ-7, 14-ジフェニルアセナフト- [1, 2-k] フルオランテンのモル比が80/20~90/10の組成物を合成した。

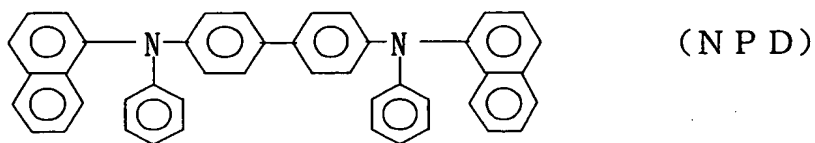
実施例 1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として下記化合物 (H232) を膜厚60nmで蒸着した。



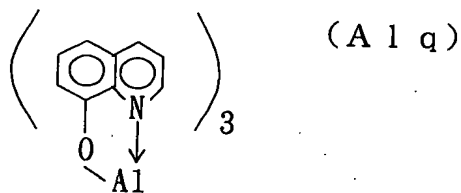
(H232)

次に、正孔輸送材として下記化合物 (NPD) を膜厚20nmで蒸着した。



(NPD)

次に、発光層として8-ヒドロキシキノリンのAl錯体 (Alq)



(Alq)

[illegible][illegible][illegible][illegible][illegible][illegible][illegible][illegible][illegible]

m²)、発光効率は3.0 (cd/A)であり、黄緑色発光であった。初期発光輝度500 (cd/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は300時間と短かった。

比較例 3

実施例1において、化合物A-1の代わりに、特開平11-168445号公報記載の7,14-ジフェニルアセナフト[1,2-k]フルオランテンを濃度が2mol%となるように蒸着した以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度69 (cd/m²)、発光効率は1.3 (cd/A)であり、黄緑色発光であったが、Alq単独を発光させるより効率が減少した。初期発光輝度500 (cd/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は400時間と短かった。また、素子の発光スペクトルを計測したところ、素子の発光スペクトルはドーピング材料の蛍光スペクトルと一致しておらず、上記化合物は発光しておらず黄緑色発光もAlqからのものであることが判明し、ドーピング材料は発光材料として機能していなかった。

実施例 2～11

実施例1において、化合物A-1の代わりに、表1に示す化合物を蒸着した以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性を実施例1と同様にして測定し、測定時の印加電圧、発光輝度、発光効率、発光色及び初期発光輝度500 (cd/m²)で、定電流駆動した半減寿命を表1に示す。

実施例 12

実施例1において、発光層に合成例12で得られた異性体比が一定の化合物(A-1)の濃度を100%とし、Alqを含有させなかったこと以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧4.5Vの印加電圧で発光輝度80 (cd/m²)、発光効率は3.5 (cd/A)であった。初期発光輝度500 (cd/m

2)で、定電流駆動したところ半減寿命は2100時間と長かった。このように、実施例1と比較しても長寿命であり、主たる発光材料としても使用できる。

実施例13

実施例1において、化合物(A-1)の代わりに、合成例15で得られた異性体比が一定の化合物(A-16)を用いたこと以外は同様にして、有機EL素子を得た。

この素子の発光特性は、直流電圧5.5Vの印加電圧で発光輝度94(cd/m²)、発光効率5.94(cd/A)、色度座標(0.60, 0.39)の赤橙色発光であった。初期発光輝度500(cd/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は3200時間と長かった。

実施例14

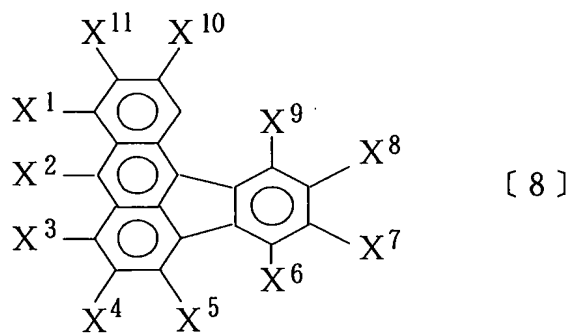
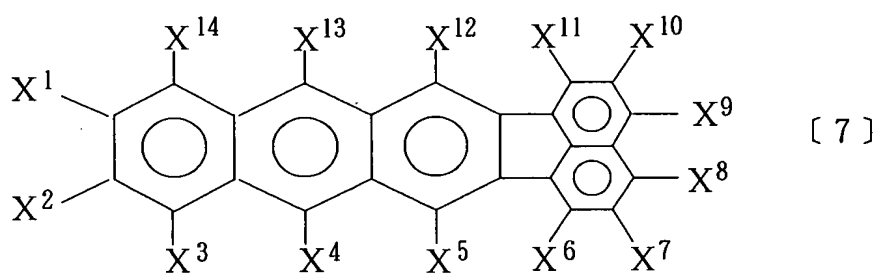
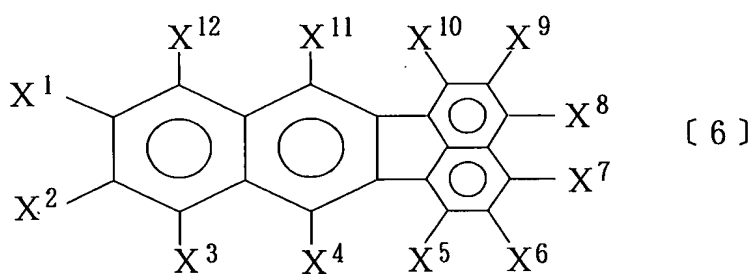
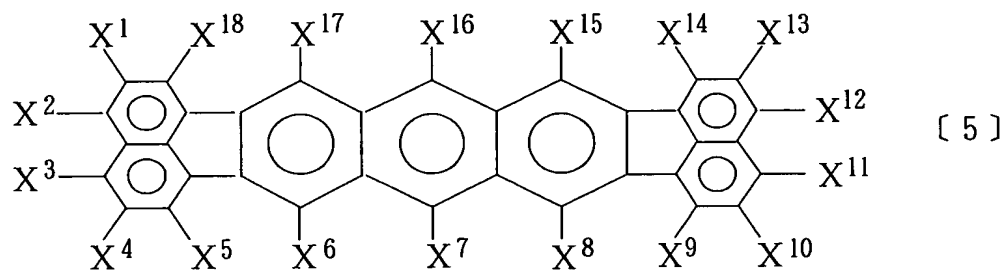
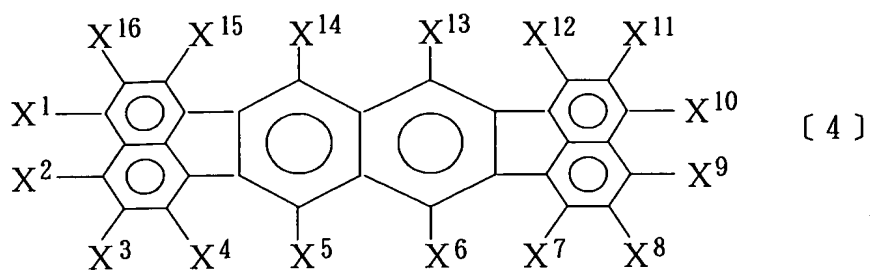
実施例1において、化合物(A-1)の代わりに、合成例16で得られた異性体比が一定の化合物(A-1)を用いたこと以外は同様にして、有機EL素子を得た。

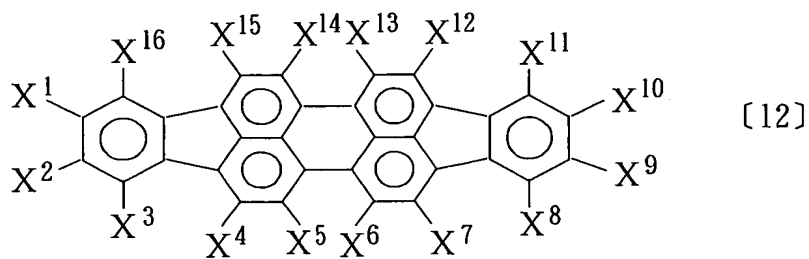
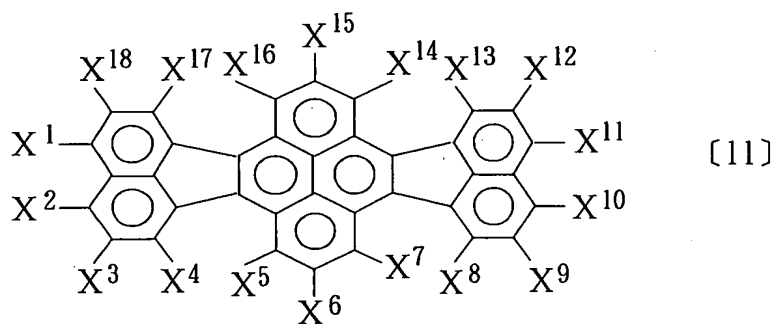
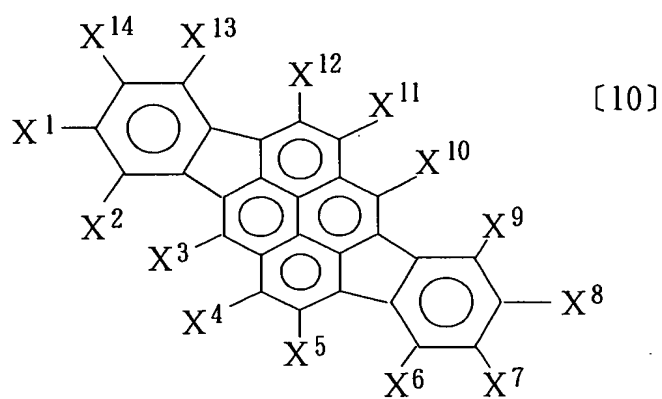
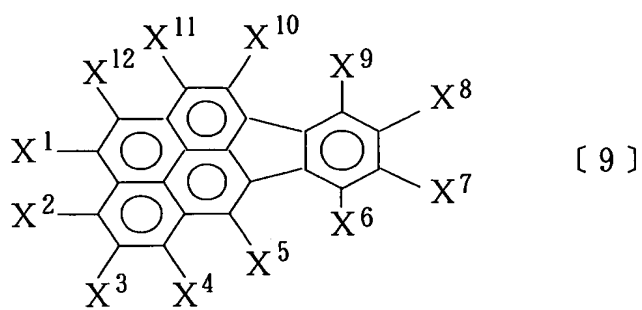
この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度100(cd/m²)、発光効率4.75(cd/A)、色度座標(0.58, 0.42)であった。初期発光輝度500(cd/m²)で、定電流駆動したところ半減寿命は1800時間と長かった。この化合物を用いることにより、実施例1に比較して赤味を増すことができた。これは、異性体のうち長波長発光が可能となる3,11-ビス-ジフェニルアミノ-7,14-ジフェニルアセナフト-〔1,2-k〕フルオランテンが多く含まれているためである。

0. The first group of the
 1. The second group of the
 2. The third group of the
 3. The fourth group of the
 4. The fifth group of the
 5. The sixth group of the
 6. The seventh group of the
 7. The eighth group of the
 8. The ninth group of the
 9. The tenth group of the
 10. The eleventh group of the
 11. The twelfth group of the
 12. The thirteenth group of the
 13. The fourteenth group of the
 14. The fifteenth group of the
 15. The sixteenth group of the
 16. The seventeenth group of the
 17. The eighteenth group of the
 18. The nineteenth group of the
 19. The twentieth group of the
 20. The twenty-first group of the
 21. The twenty-second group of the
 22. The twenty-third group of the
 23. The twenty-fourth group of the
 24. The twenty-fifth group of the
 25. The twenty-sixth group of the
 26. The twenty-seventh group of the
 27. The twenty-eighth group of the
 28. The twenty-ninth group of the
 29. The thirtieth group of the
 30. The thirty-first group of the
 31. The thirty-second group of the
 32. The thirty-third group of the
 33. The thirty-fourth group of the
 34. The thirty-fifth group of the
 35. The thirty-sixth group of the
 36. The thirty-seventh group of the
 37. The thirty-eighth group of the
 38. The thirty-ninth group of the
 39. The fortieth group of the
 40. The forty-first group of the
 41. The forty-second group of the
 42. The forty-third group of the
 43. The forty-fourth group of the
 44. The forty-fifth group of the
 45. The forty-sixth group of the
 46. The forty-seventh group of the
 47. The forty-eighth group of the
 48. The forty-ninth group of the
 49. The fiftieth group of the
 50. The fifty-first group of the
 51. The fifty-second group of the
 52. The fifty-third group of the
 53. The fifty-fourth group of the
 54. The fifty-fifth group of the
 55. The fifty-sixth group of the
 56. The fifty-seventh group of the
 57. The fifty-eighth group of the
 58. The fifty-ninth group of the
 59. The sixtieth group of the
 60. The sixty-first group of the
 61. The sixty-second group of the
 62. The sixty-third group of the
 63. The sixty-fourth group of the
 64. The sixty-fifth group of the
 65. The sixty-sixth group of the
 66. The sixty-seventh group of the
 67. The sixty-eighth group of the
 68. The sixty-ninth group of the
 69. The seventieth group of the
 70. The seventy-first group of the
 71. The seventy-second group of the
 72. The seventy-third group of the
 73. The seventy-fourth group of the
 74. The seventy-fifth group of the
 75. The seventy-sixth group of the
 76. The seventy-seventh group of the
 77. The seventy-eighth group of the
 78. The seventy-ninth group of the
 79. The eightieth group of the
 80. The eighty-first group of the
 81. The eighty-second group of the
 82. The eighty-third group of the
 83. The eighty-fourth group of the
 84. The eighty-fifth group of the
 85. The eighty-sixth group of the
 86. The eighty-seventh group of the
 87. The eighty-eighth group of the
 88. The eighty-ninth group of the
 89. The ninetieth group of the
 90. The ninety-first group of the
 91. The ninety-second group of the
 92. The ninety-third group of the
 93. The ninety-fourth group of the
 94. The ninety-fifth group of the
 95. The ninety-sixth group of the
 96. The ninety-seventh group of the
 97. The ninety-eighth group of the
 98. The ninety-ninth group of the
 99. The hundredth group of the
 100. The hundred-first group of the
 101. The hundred-second group of the
 102. The hundred-third group of the
 103. The hundred-fourth group of the
 104. The hundred-fifth group of the
 105. The hundred-sixth group of the
 106. The hundred-seventh group of the
 107. The hundred-eighth group of the
 108. The hundred-ninth group of the
 109. The hundred-tenth group of the
 110. The hundred-eleventh group of the
 111. The hundred-twelfth group of the
 112. The hundred-thirteenth group of the
 113. The hundred-fourteenth group of the
 114. The hundred-fifteenth group of the
 115. The hundred-sixteenth group of the
 116. The hundred-seventeenth group of the
 117. The hundred-eighteenth group of the
 118. The hundred-nineteenth group of the
 119. The hundred-twentieth group of the
 120. The hundred-twenty-first group of the
 121. The hundred-twenty-second group of the
 122. The hundred-twenty-third group of the
 123. The hundred-twenty-fourth group of the
 124. The hundred-twenty-fifth group of the
 125. The hundred-twenty-sixth group of the
 126. The hundred-twenty-seventh group of the
 127. The hundred-twenty-eighth group of the
 128. The hundred-twenty-ninth group of the
 129. The hundred-thirtieth group of the
 130. The hundred-thirty-first group of the
 131. The hundred-thirty-second group of the
 132. The hundred-thirty-third group of the
 133. The hundred-thirty-fourth group of the
 134. The hundred-thirty-fifth group of the
 135. The hundred-thirty-sixth group of the
 136. The hundred-thirty-seventh group of the
 137. The hundred-thirty-eighth group of the
 138. The hundred-thirty-ninth group of the
 139. The hundred-fortieth group of the
 140. The hundred-forty-first group of the
 141. The hundred-forty-second group of the
 142. The hundred-forty-third group of the
 143. The hundred-forty-fourth group of the
 144. The hundred-forty-fifth group of the
 145. The hundred-forty-sixth group of the
 146. The hundred-forty-seventh group of the
 147. The hundred-forty-eighth group of the
 148. The hundred-forty-ninth group of the
 149. The hundred-fiftieth group of the
 150. The hundred-fifty-first group of the
 151. The hundred-fifty-second group of the
 152. The hundred-fifty-third group of the
 153. The hundred-fifty-fourth group of the
 154. The hundred-fifty-fifth group of the
 155. The hundred-fifty-sixth group of the
 156. The hundred-fifty-seventh group of the
 157. The hundred-fifty-eighth group of the
 158. The hundred-fifty-ninth group of the
 159. The hundred-sixtieth group of the
 160. The hundred-sixty-first group of the
 161. The hundred-sixty-second group of the
 162. The hundred-sixty-third group of the
 163. The hundred-sixty-fourth group of the
 164. The hundred-sixty-fifth group of the
 165. The hundred-sixty-sixth group of the
 166. The hundred-sixty-seventh group of the
 167. The hundred-sixty-eighth group of the
 168. The hundred-sixty-ninth group of the
 169. The hundred-seventieth group of the
 170. The hundred-seventy-first group of the
 171. The hundred-seventy-second group of the
 172. The hundred-seventy-third group of the
 173. The hundred-seventy-fourth group of the
 174. The hundred-seventy-fifth group of the
 175. The hundred-seventy-sixth group of the
 176. The hundred-seventy-seventh group of the
 177. The hundred-seventy-eighth group of the
 178. The hundred-seventy-ninth group of the
 179. The hundred-eightieth group of the
 180. The hundred-eighty-first group of the
 181. The hundred-eighty-second group of the
 182. The hundred-eighty-third group of the
 183. The hundred-eighty-fourth group of the
 184. The hundred-eighty-fifth group of the
 185. The hundred-eighty-sixth group of the
 186. The hundred-eighty-seventh group of the
 187. The hundred-eighty-eighth group of the
 188. The hundred-eighty-ninth group of the
 189. The hundred-ninetieth group of the
 190. The hundred-ninety-first group of the
 191. The hundred-ninety-second group of the
 192. The hundred-ninety-third group of the
 193. The hundred-ninety-fourth group of the
 194. The hundred-ninety-fifth group of the
 195. The hundred-ninety-sixth group of the
 196. The hundred-ninety-seventh group of the
 197. The hundred-ninety-eighth group of the
 198. The hundred-ninety-ninth group of the
 199. The two hundredth group of the
 200. The two hundred-first group of the
 201. The two hundred-second group of the
 202. The two hundred-third group of the
 203. The two hundred-fourth group of the
 204. The two hundred-fifth group of the
 205. The two hundred-sixth group of the
 206. The two hundred-seventh group of the
 207. The two hundred-eighth group of the
 208. The two hundred-ninth group of the
 209. The two hundred-tenth group of the
 210. The two hundred-eleventh group of the
 211. The two hundred-twelfth group of the
 212. The two hundred-thirteenth group of the
 213. The two hundred-fourteenth group of the
 214. The two hundred-fifteenth group of the
 215. The two hundred-sixteenth group of the
 216. The two hundred-seventeenth group of the
 217. The two hundred-eighteenth group of the
 218. The two hundred-nineteenth group of the
 219. The two hundred-twentieth group of the
 220. The two hundred-twenty-first group of the
 221. The two hundred-twenty-second group of the
 222. The two hundred-twenty-third group of the
 223. The two hundred-twenty-fourth group of the
 224. The two hundred-twenty-fifth group of the
 225. The two hundred-twenty-sixth group of the
 226. The two hundred-twenty-seventh group of the
 227. The two hundred-twenty-eighth group of the
 228. The two hundred-twenty-ninth group of the
 229. The two hundred-thirtieth group of the
 230. The two hundred-thirty-first group of the
 231. The two hundred-thirty-second group of the
 232. The two hundred-thirty-third group of the
 233. The two hundred-thirty-fourth group of the
 234. The two hundred-thirty-fifth group of the
 235. The two hundred-thirty-sixth group of the
 236. The two hundred-thirty-seventh group of the
 237. The two hundred-thirty-eighth group of the
 238. The two hundred-thirty-ninth group of the
 239. The two hundred-fortieth group of the
 240. The two hundred-forty-first group of the
 241. The two hundred-forty-second group of the
 242. The two hundred-forty-third group of the
 243. The two hundred-forty-fourth group of the
 244. The two hundred-forty-fifth group of the
 245. The two hundred-forty-sixth group of the
 246. The two hundred-forty-seventh group of the
 247. The two hundred-forty-eighth group of the
 248. The two hundred-forty-ninth group of the
 249. The two hundred

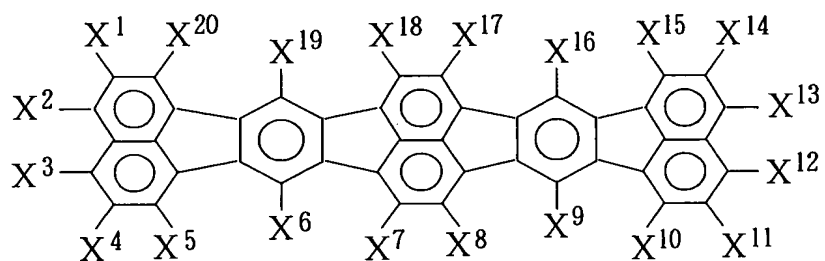
2. 前記化合物が、下記一般式〔1〕～〔18〕のいずれかで示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。



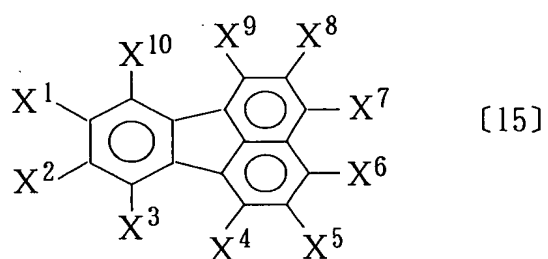




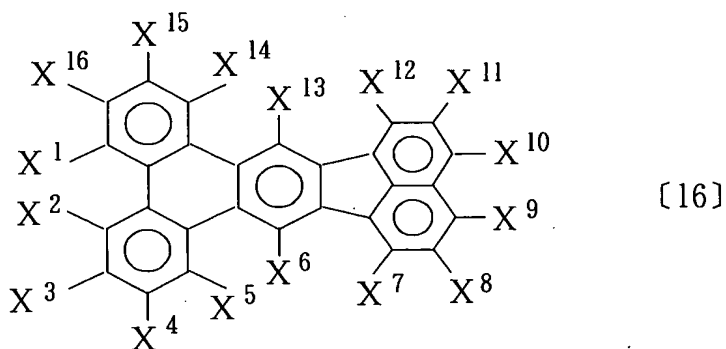
[13]



[14]



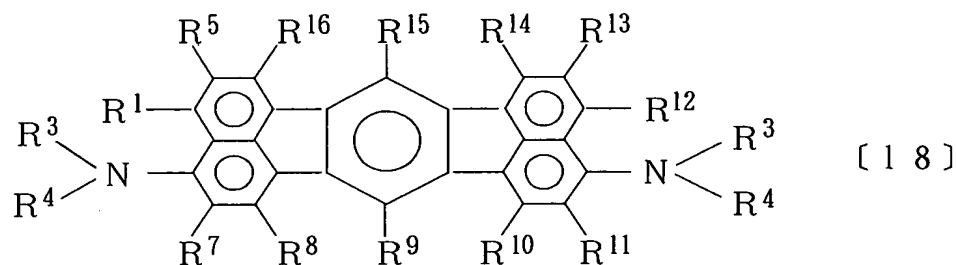
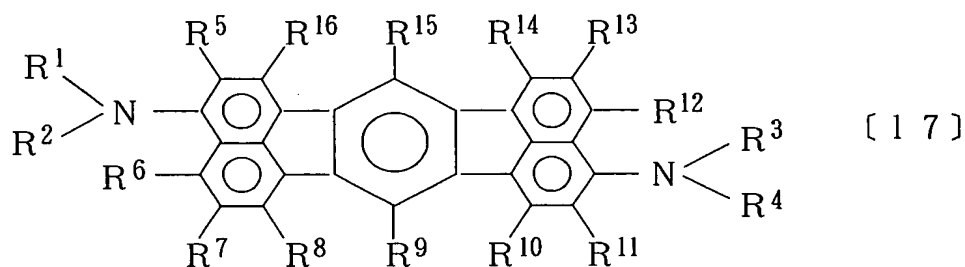
[15]



[16]

6 1

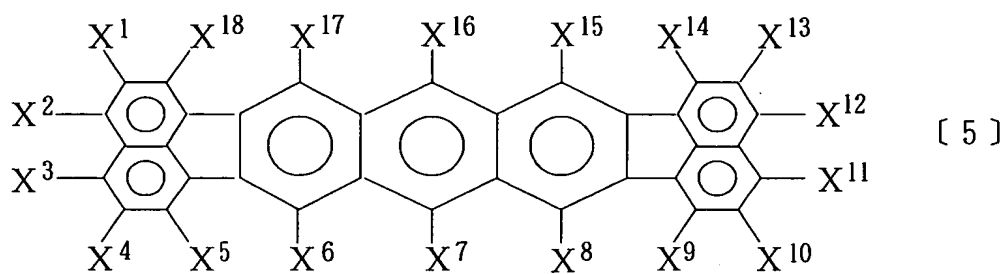
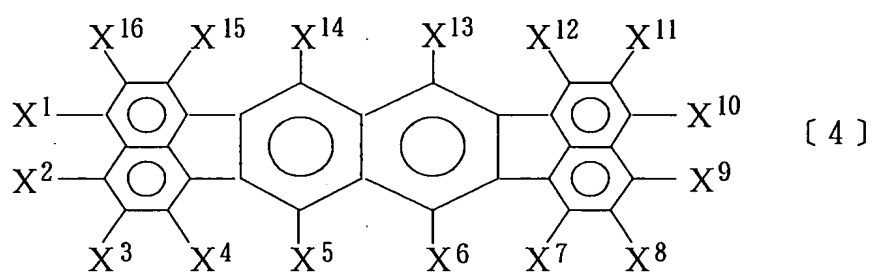
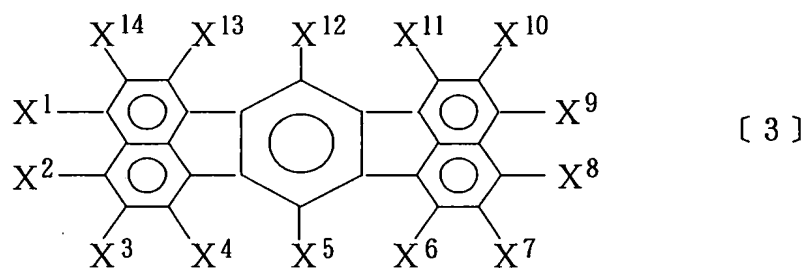
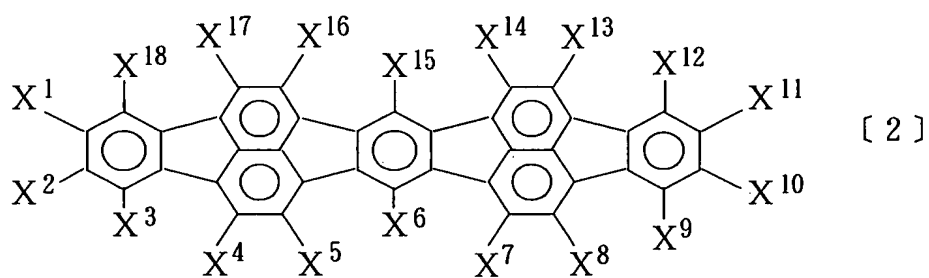
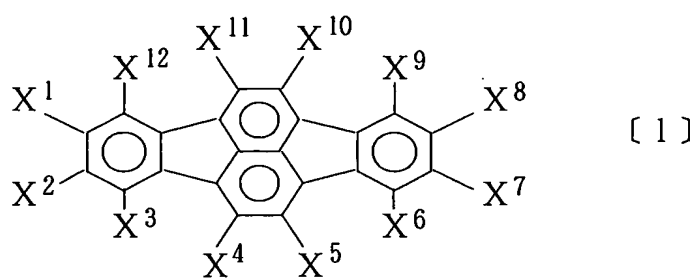
環状の炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 1 ～ 30 のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数 7 ～ 30 のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数 8 ～ 30 のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $X^1 \sim X^{20}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。ただし、各式中の置換基 $X^1 \sim X^i$ ($i = 12 \sim 20$) の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。]

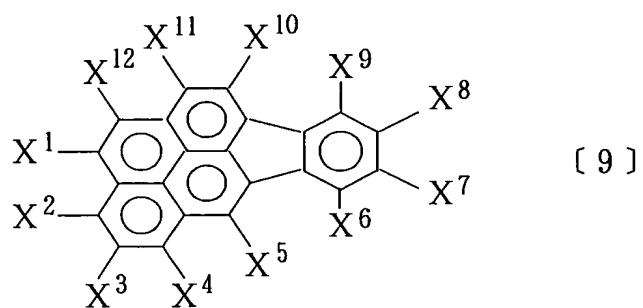
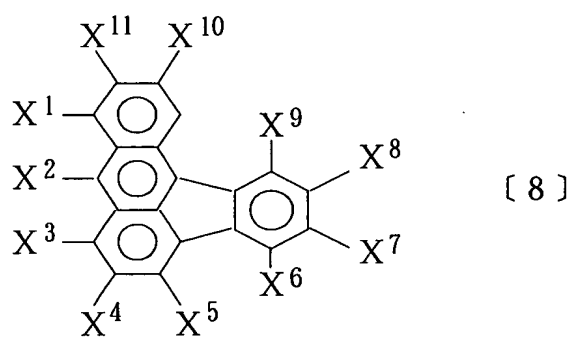
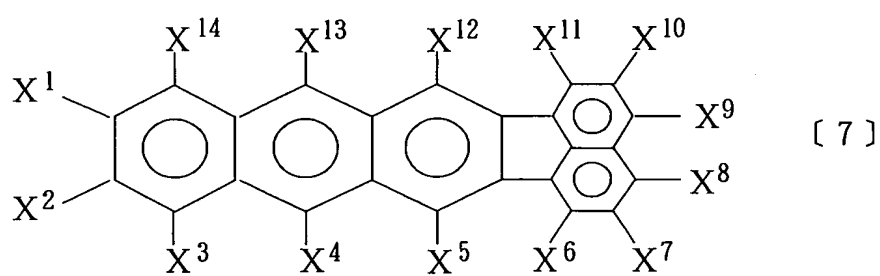
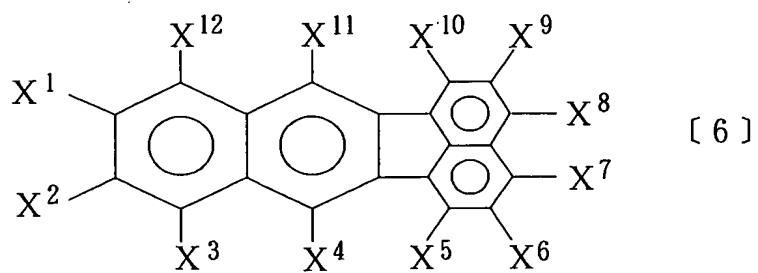


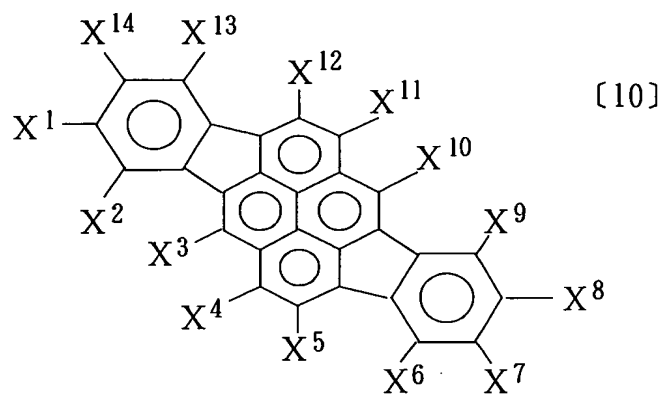
〔一般式〔17〕～〔18〕式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数 6 ～ 30 のアリール基であり、 R^1 と R^2 及び／又は R^3 と R^4 は、炭素－炭素結合又は $-O-$ 、 $-S-$ を介して結合していてもよい。 $R^5 \sim R^{16}$ は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数

1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $R^5 \sim R^{16}$ は結合して環状構造を形成していてもよい。ただし、各式中の置換基 $R^5 \sim R^{16}$ の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。]

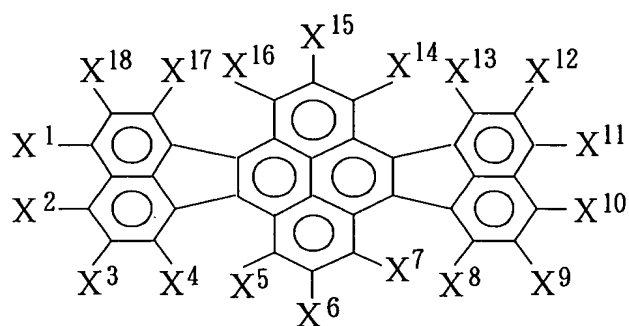
3. 前記有機層が、正孔輸送層及び／又は発光層であることを特徴とする請求項1又は2に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
4. 前記有機層に、一般式〔1〕～〔18〕で示される化合物が、濃度1～70重量％で含有されていることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
5. 前記有機層と電極との間に無機化合物層を設けたことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
6. 赤色系の発光をすることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
7. 前記有機層に、前記化合物と前記化合物の異性体とを含有することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
8. 前記化合物と前記化合物の異性体において、長波長を発光しうる異性体と該異性体より短波長を発光しうる異性体とのモル比が、90：10～60：40であることを特徴とする請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
9. 一般式〔17〕で示される化合物と一般式〔18〕で示される化合物の異性体のモル比が、90：10～60：40であることを特徴とする請求項7に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
10. 下記一般式〔1〕～〔18〕のいずれかで表される新規化合物。



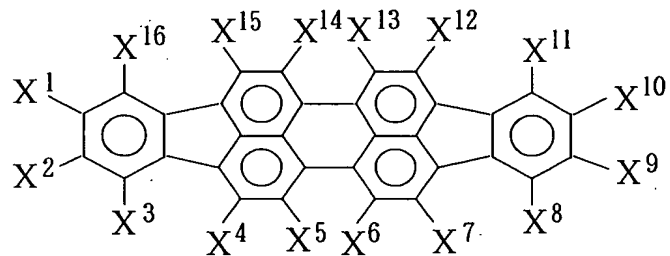




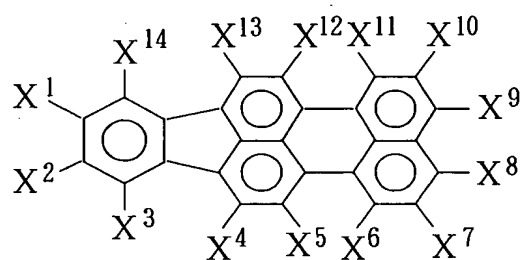
[10]



[11]

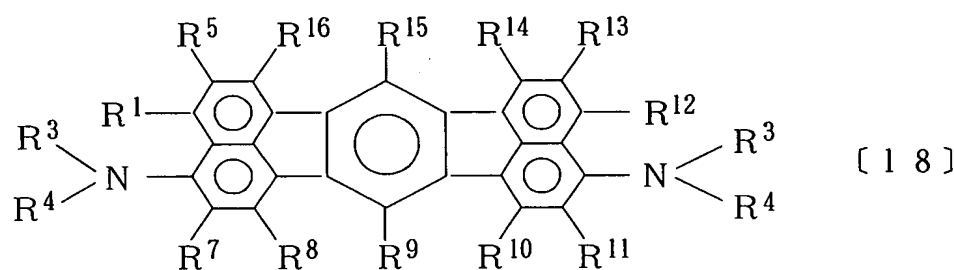
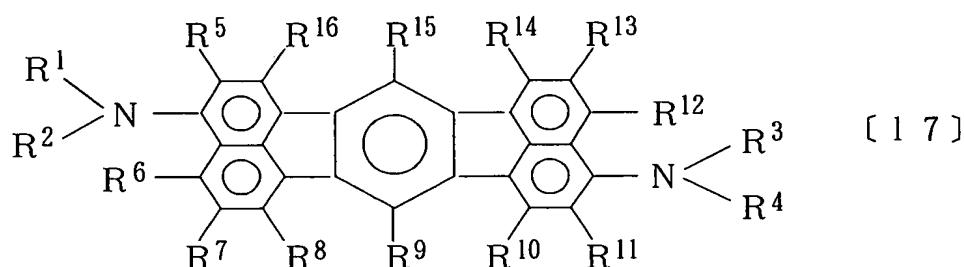


[12]



[13]

状構造を形成していてもよい。隣接する置換基がアリール基の時は、置換基は同一であってもよい。ただし、各式中の置換基 $X^1 \sim X^i$ ($i = 12 \sim 20$) の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。]



〔一般式〔17〕～〔18〕式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基であり、 R^1 と R^2 及び／又は R^3 と R^4 は、炭素－炭素結合又は $-O-$ 、 $-S-$ を介して結合していてもよい。 $R^5 \sim R^{16}$ は、水素原子、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルキル基、直鎖、分岐もしくは環状の炭素原子数1～20のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリール基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールオキシ基、置換もしくは無置換の炭素原子数6～30のアリールアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数1～30のアルキルアミノ基、置換もしくは無置換の炭素原子数7～30のアリールアルキルアミノ基又は置換もしくは無置換炭素原子数8～30のアルケニル基であり、隣接する置換基及び $R^5 \sim R^{16}$ は結合して環状構造を形成して

いてもよい。ただし、各式中の置換基 $R^5 \sim R^{16}$ の少なくとも一つはアミン又はアルケニル基を含有する。]

要約書

色純度及び発光効率が高く、寿命が長く、赤色系に発光する有機エレクトロルミネッセンス素子及び新規化合物を提供する。

少なくとも一対の電極間に有機層が設けられた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、該有機層に、含フルオランテン骨格に少なくともアミン又はアルケニル基が置換されている化合物を含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子である。